

**Untersuchungen zum Zündverzug von
hypergolen grünen Treibstoffen unter
verschiedenen Umgebungsbedingungen**

**Ignition Delay Investigations of
Hypergolic Green Propellants at
different Ambient Conditions**

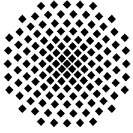
Masterarbeit von
Julian Scholl
IRS-20-S-015

Betreuer:
Prof. Dr.-Ing. Stefan Schlechtriem
Felix Lauck M. Sc.

Institut für Raumfahrtantriebe
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.

Institut für Raumfahrtsysteme
Universität Stuttgart

September 2020



Aufgabenstellung Masterarbeit

für Herrn Julian Scholl

Untersuchungen zum Zündverzug von hypergolen grünen Treibstoffen unter verschiedenen Umgebungsbedingungen

Ignition Delay Investigations of Hypergolic Green Propellants at different ambient conditions

Motivation:

Seit Jahrzehnten werden in der Raumfahrt für den Antrieb großer Raumfahrzeuge flüssige hypergole Treibstoffe eingesetzt. Diese Treibstoffe bestehen aus Hydrazin (N_2H_4) oder einem seiner Derivate als Brennstoff und Distickstofftetroxid (N_2O_4) als Oxidator. Werden die beiden Komponenten des Treibstoffs in Kontakt gebracht, kommt es nach kurzer Zeit zur spontanen Zündung. Diese Eigenschaft wird als hypergol bezeichnet. Die Vorteile sind, dass keine externe Zündquelle benötigt wird und die Zündung zuverlässig und reproduzierbar stattfindet. Der Nachteil dieser Treibstoffe besteht darin, dass die Brennstoffe giftig und karzinogen sind. Der Oxidator ist ebenfalls giftig und stark korrosiv. Aufgrund dieser negativen Eigenschaften ist der Umgang mit den Treibstoffen sehr aufwändig und teuer. Daher wird an neuartigen alternativen Treibstoffen geforscht, sogenannten grünen Treibstoffen oder „Green Propellants“. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie weniger toxisch sind und sich somit der Umgang einfacher gestaltet. Als alternativer Oxidator ist hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid vielversprechend, da es wenig toxisch ist und einen geringen Dampfdruck besitzt. Neuartige Brennstoffe auf Basis ionischer Liquide sind aussichtsreich, da sich aufgrund des sehr niedrigen Dampfdrucks der Umgang als einfach gestaltet. Zudem ist eine enorme Vielfalt an ionischen Liquiden möglich, durch verschiedene Kombinationen von Anionen und Kationen, wodurch sich die Eigenschaften des ionischen Liquids gezielt beeinflussen lassen.

Die neuen grünen Treibstoffe sollen, wie herkömmliche Treibstoffe, hypergol zünden und das Zündverhalten soll in dieser Arbeit unter verschiedenen Umgebungsbedingungen untersucht werden.

Aufgabenstellung:

- Einarbeitung in die Thematik der hypergolen grünen Treibstoffe und das Zündverhalten hypergoler Treibstoffe bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen
- Versuche zum Zündverhalten hypergoler Treibstoffe im Labor anhand einzelner Tropfen
- Erstellung eines Programms zur automatisierten Videoanalyse und Auswertung der Versuche
- Erweiterung und Inbetriebnahme des Injektorprüfstands zur Untersuchung des Zündverzugs unter verschiedenen Umgebungsbedingungen
- Durchführung von Versuchen am Injektorprüfstand, Auswertung der Messdaten und Dokumentation der Ergebnisse

Betreuer intern: Felix Lauck

Bearbeitungsbeginn: 03.02.2020

Einzureichen spätestens: 28.09.2020

Prof. Dr. S. Schlechtriem
(Verantwortlicher Hochschullehrer)

Empfangsbestätigung:

Ich bestätige hiermit, dass ich die Aufgabenstellung sowie die rechtlichen Bestimmungen und die Studien- und Prüfungsordnung gelesen und verstanden habe.

Unterschrift des/der Studierenden

Rechtliche Bestimmungen: Der/die Bearbeiter/in ist grundsätzlich nicht berechtigt, irgendwelche Arbeits- und Forschungsergebnisse, von denen er/sie bei der Bearbeitung Kenntnis erhält, ohne Genehmigung des/der Betreuers/in dritten Personen zugänglich zu machen. Bezüglich erreichter Forschungsleistungen gilt das Gesetz über Urheberrecht und verwandte Schutzrechte (Bundesgesetzblatt I/ S. 1273, Urheberrechtsgesetz vom 09.09.1965). Der/die Bearbeiter/in hat das Recht, seine/ihre Erkenntnisse zu veröffentlichen, soweit keine Erkenntnisse und Leistungen der betreuenden Institute und Unternehmen eingeflossen sind. Die von der Studienrichtung erlassenen Richtlinien zur Anfertigung der Bachelorarbeit sowie die Prüfungsordnung sind zu beachten.

Professoren und Privatdozenten des IRS:

Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas (Geschäftsführender Direktor) · Prof. Dr.-Ing. Sabine Klinkner (Stellvertretende Direktorin) · Prof. Dr. rer. nat. Alfred Krabbe · (Stellvertretender Direktor) · Hon.-Prof. Dr.-Ing. Jens Eickhoff · Prof. Dr. rer. nat. Reinhold Ewald · PD Dr.-Ing. Georg Herdrich · Hon.-Prof. Dr. Volker Liebig · Prof. Dr.-Ing. Stefan Schlechtriem · PD Dr.-Ing. Ralf Srama

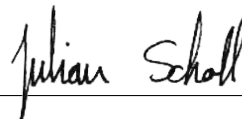
Erklärungen

Hiermit versichere ich, Julian Scholl, dass ich diese Masterarbeit selbstständig mit Unterstützung des Betreuers/der Betreuer angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit oder wesentliche Bestandteile davon sind weder an dieser noch an einer anderen Bildungseinrichtung bereits zur Erlangung eines Abschlusses eingereicht worden.

Ich erkläre weiterhin, bei der Erstellung der Arbeit die einschlägigen Bestimmungen zum Urheberschutz fremder Beiträge entsprechend den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis¹ eingehalten zu haben. Soweit meine Arbeit fremde Beiträge (z. B. Bilder, Zeichnungen, Textpassagen etc.) enthält, habe ich diese Beiträge als solche gekennzeichnet (Zitat, Quellenangabe) und eventuell erforderlich gewordene Zustimmungen der Urheber zur Nutzung dieser Beiträge in meiner Arbeit eingeholt. Mir ist bekannt, dass ich im Falle einer schuldhaften Verletzung dieser Pflichten die daraus entstehenden Konsequenzen zu tragen habe.

Lampoldshausen, 28. September 2020

Ort, Datum



Julian Scholl

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass meine Masterarbeit zum Thema:

Untersuchungen zum Zündverzug von hypergolischen grünen Treibstoffen unter verschiedenen Umgebungsbedingungen

in der Institutsbibliothek des Instituts für Raumfahrtssysteme ohne Sperrfrist öffentlich zugänglich aufbewahrt und die Arbeit auf der Institutswebseite sowie im Online-Katalog der Universitätsbibliothek erfasst wird. Letzteres bedeutet eine dauerhafte, weltweite Sichtbarkeit der bibliographischen Daten der Arbeit (Titel, Autor, Erscheinungsjahr, etc.).

Nach Abschluss der Arbeit werde ich zu diesem Zweck meinem Betreuer neben dem Prüfexemplar eine weitere gedruckte sowie eine digitale Fassung übergeben.

Der Universität Stuttgart übertrage ich das Eigentum an diesen zusätzlichen Fassungen und räume dem Institut für Raumfahrtssysteme an dieser Arbeit und an den im Rahmen dieser Arbeit von mir erzeugten Arbeitsergebnissen ein kostenloses, zeitlich und örtlich unbeschränktes, einfaches Nutzungsrecht für Zwecke der Forschung und der Lehre ein. Falls in Zusammenhang mit der Arbeit Nutzungsrechtsvereinbarungen des Instituts mit Dritten bestehen, gelten diese Vereinbarungen auch für die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Arbeitsergebnisse.

Lampoldshausen, 28. September 2020

Ort, Datum



Julian Scholl

¹Nachzulesen in den DFG-Empfehlungen zur „Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ bzw. in der Satzung der Universität Stuttgart zur „Sicherung der Integrität wissenschaftlicher Praxis und zum Umgang mit Fehlverhalten in der Wissenschaft“

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am *Institut für Raumfahrtantriebe* des *Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR)* in Lampoldshausen.

Mein ausdrücklicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Schlechtriem, Direktor des Instituts für Raumfahrtantriebe, für die Ermöglichung meiner Masterarbeit und die fachliche Betreuung.

Besonders möchte ich Herrn Felix Lauck M.Sc. für die außerordentlich kompetente Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Die überaus bereichernde Zusammenarbeit mit ihm wird mir in guter Erinnerung bleiben. Auch möchte ich meinen Dank Herrn Dr.-Ing. Michele Negri, Leiter der Forschungsgruppe Orbitalantriebe, für seine wertvollen Hinweise und Anregungen aussprechen.

Darüber hinaus danke ich allen Kolleginnen und Kollegen am Prüfstandskomplex M11 und im physikalisch-chemischen Labor, die mich durch zahlreiche fachliche Diskussionen und durch ihre Hilfsbereitschaft in meiner wissenschaftlichen Arbeit stets unterstützt haben.

Julian Scholl

Lampoldshausen, September 2020

Kurzfassung

Seit den 1960er-Jahren kommen hypergole Treibstoffe in Raumfahrtantrieben zum Einsatz. Dabei handelt es sich um Treibstoffkombinationen, die selbstständig und spontan beim Kontakt von Oxidator und Brennstoff reagieren und sich entzünden. Konventionelle hypergole Treibstoffe sind jedoch meist hochtoxisch, karzinogen und weisen zudem einen hohen Dampfdruck auf. Am *Institut für Raumfahrtantriebe des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR)* in Lampoldshausen werden daher zum Ersatz dieser Stoffe neuartige grüne hypergole Treibstoffkombinationen erforscht.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die grüne hypergole Treibstoffkombination aus hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid und einem ionischen Liquid der Einfluss des Umgebungsdrucks und des Umgebungsgases auf den Zündverzug untersucht. Zu diesem Zwecke fanden zunächst *Tropftests* mit dem *Hypergolic Drop Test Setup (HYPED UP)* statt, bei denen sowohl der Umgebungsdruck (1 bar/0,4 bar/0,25 bar/0,2 bar/0,1 bar) als auch das Umgebungsgas (Luft/Argon) variiert wurden. Als Brennstoffe wurden dabei zum einen ein reines ionisches Liquid und zum anderen das ionische Liquid mit 5%iger Beimischung eines katalytischen Additivs verwendet. Im Zuge dessen wurde für eine komfortablere und schnellere Auswertung der Tropfversuche ein Auswertungsprogramm mit der Software *MATLAB* erstellt. Darüber hinaus wurden *Injektionstests* mit dem *Hypergolic Ignition Test Setup (HIT)* in einer Vakuumkammer durchgeführt, bei denen ebenfalls sowohl der Umgebungsdruck (1 bar/0,5 bar/0,1 bar/0,05 bar/0,025 bar) als auch das Umgebungsgas (Luft/Stickstoff) verändert wurden. Als Brennstoff wurde hier das ionische Liquid mit einer 1%igen und 5%igen Beimischung eines katalytischen Additivs benutzt.

Bei diesen Tropf- und Injektionstests konnte festgestellt werden, dass bei einer Verringerung des Umgebungsdrucks der Zündverzug allgemein zunimmt; dabei ist diese Zunahme stark von der im Brennstoff gelösten Konzentration an katalytischen Additiven abhängig. Zudem konnte die Zündgrenze sowohl für das reine ionische Liquid (0,2-0,1 bar) als auch für das ionische Liquid mit 1%iger Beimischung des katalytischen Additivs (0,05-0,025 bar) auf einen Druckbereich eingeschränkt werden. Ein Einfluss auf den Zündverzug durch den Austausch des Umgebungsgases konnte bei den durchgeführten Versuchen nicht beobachtet werden.

Abstract

Since the 1960s, hypergolic propellants have been used in space propulsion systems. These are propellant combinations that react and ignite independently and spontaneously when the oxidator and fuel come into contact. Conventional hypergolic propellants, however, are usually highly toxic, carcinogenic and also have a high vapour pressure. At the *Institute of Space Propulsion* of the *German Aerospace Center (DLR)* in Lampoldshausen, research is therefore being conducted on novel green hypergolic propellant combinations to replace these substances.

In the present thesis, the influence of the ambient pressure and the ambient gas on the ignition delay was investigated for the green hypergolic propellant combination of highly concentrated hydrogen peroxide and an ionic liquid. For this purpose, *drop-tests* were carried out with the *Hypergolic Drop Test Setup (HYPED UP)*, in which both the ambient pressure (1 bar/0.4 bar/0.25 bar/0.2 bar/0.1 bar) and the ambient gas (air/argon) were varied. The fuels used were, on the one hand, a pure ionic liquid and, on the other hand, the ionic liquid with a 5 % admixture of a catalytic additive. In the course of this, an analysis program with the software *MATLAB* was created for a more comfortable and faster analysis of the drop-tests. In addition, *injection-tests* with the *Hypergolic Ignition Test Setup (HIT)* were carried out in a vacuum chamber, in which both the ambient pressure (1 bar/0.5 bar/0.1 bar/0.05 bar/0.025 bar) and the ambient gas (air/nitrogen) were also altered. The fuel used here was the ionic liquid with a 1 % and 5 % admixture of a catalytic additive.

These drop- and injection-tests have shown that, if the ambient pressure is reduced, the ignition delay generally increases, and this increase is strongly dependent on the concentration of catalytic additives dissolved in the fuel. In addition, the ignition limit for both the pure ionic liquid (0.2-0.1 bar) and the ionic liquid with 1 % admixture of the catalytic additive (0.05-0.025 bar) could be limited to a pressure range. An influence on the ignition delay caused by the exchange of the ambient gas could not be observed during the tests carried out.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	viii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Grüne hypergole Treibstoffe	3
2.1.1 Wasserstoffperoxid	3
2.1.2 Ionische Liquide	5
2.2 Zündverzug	7
2.2.1 Hypergoler Zündprozess	7
2.2.2 Umgebungsbedingungen	9
2.2.3 Untersuchungsmethoden	15
3 Tropftests	16
3.1 Hypergolic Drop Test Setup	16
3.2 Testmatrix	18
3.3 Auswertungsprogramm	19
3.4 Ergebnisse	26
3.4.1 Umgebungsdruck	26
3.4.2 Umgebungsgas	31
4 Injektionstests	32
4.1 Hypergolic Ignition Test Setup	32
4.2 Testmatrix	36
4.3 Ergebnisse	38
4.3.1 Umgebungsdruck	38
4.3.2 Umgebungsgas	50
5 Vergleich der Tropf- und Injektionstests	52
6 Zusammenfassung und Ausblick	54
Literaturverzeichnis	56

Nomenklatur

Lateinische Symbole

A	Prä-exponentieller Faktor	1/s
C	Konstante	—
E	Aktivierungsenergie	J/mol
ΔH	Reaktionsenthalpie	J/kg
m	Druckexponent	—
p	Druck	bar
p_0	Brennkammerdruck	bar
\dot{Q}_{ab}	Wärmeverlust	J/s
\dot{Q}_{zu}	Wärmeproduktion	J/s
R_m	Universelle Gaskonstante	J/(mol·K)
R_s	Spezifische Gaskonstante	J/(kg·K)
R^2	Bestimmtheitsmaß	—
S	Oberfläche	m ²
T	Temperatur	K
T_U	Umgebungstemperatur	K
V	Volumen	m ³

Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² ·K)
ε	Expansionsverhältnis	—
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)

ρ	Dichte	kg/m ³
τ	Zündverzug	s

Abkürzungen

CAD	Computer-Aided Design
CEA	Chemical Equilibrium with Applications
CuSCN	Kupfer(I)-thiocyanat
EMIM SCN	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-thiocyanat
F	Brennstoff
FDL	Treibstoffleitung
fl	Flüssig
g	Gasförmig
HIT	Hypergolic Ignition Test Setup
HTP	High Test Peroxide
HYPED UP	Hypergolic Drop Test Setup
IL	Ionisches Liquid
LED	Light-Emitting Diode
MMH	Monomethylhydrazin
MON	Mixed Oxides of Nitrogen
N	Stickstoff
O	Oxidator
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RGHP	Rocket Grade Hydrogen Peroxide
ROF	Oxidator-zu-Brennstoff-Verhältnis
TNK	Tank
UDMH	Unsymmetrisches Dimethylhydrazin
W	Wasser

1 Einleitung

In Raumfahrtantrieben werden hypergole Treibstoffe bereits seit den 1960er-Jahren verwendet. Dabei handelt es sich um Treibstoffkombinationen, die selbstständig und spontan beim Kontakt von Oxidator und Brennstoff reagieren und sich entzünden. Hypergole Treibstoffe zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass diese keine externen Zündsysteme, wie z. B. pyrotechnische Ladungen oder Zündkerzen, zur Entzündung benötigen. Dadurch reduziert sich zum einen die Ausfallwahrscheinlichkeit des Raumfahrtantriebs; zum anderen entfällt hierdurch eine komplexe Synchronisierung zwischen der Einspritzung der Treibstoffkomponenten und dem Zündsystem. Eine charakteristische Größe von hypergolen Treibstoffen ist der *Zündverzug*. Dieser entspricht dem Zeitintervall von erstem Kontakt zwischen Oxidator und Brennstoff bis zur Entzündung. Wichtig ist die Kenntnis des Zündverzugs vor allem für eine sichere Auslegung von Raumfahrtantrieben. Bei längerem Zündverzug kommt es zu einer großen Ansammlung an unverbranntem Treibstoff in der Brennkammer. Erfolgt sodann die Zündung, so kann dies zu einem hohen Druckanstieg in der Brennkammer oder sogar zur Zerstörung des Triebwerks führen [1].

Bisherige – konventionelle – hypergole Treibstoffkombinationen bestehen meist aus den Oxidatoren *Distickstofftetroxid* oder *Mixed Oxides of Nitrogen (MON)*; Letzteres sind Lösungen von verschiedenen Stickstoffoxiden. Diese Oxidatoren bringen jedoch den erheblichen Nachteil mit sich, dass sie sowohl hochtoxisch als auch überaus korrosiv sind. Ferner verfügen diese über einen hohen Dampfdruck, sodass eine besonders hohe Gefährdung durch Inhalation von diesen Stoffen ausgeht. Als Brennstoff wird bisher überwiegend *Hydrazin* oder eines seiner Derivate, wie *Monomethylhydrazin (MMH)* oder *unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMH)* verwendet. Diese Stoffe sind ebenfalls hochtoxisch und besitzen zudem noch eine karzinogene Wirkung. Darüber hinaus weisen sie – wie bereits die konventionellen Oxidatoren – einen hohen Dampfdruck und damit ein besonders hohes Gefährdungspotential auf. Seit dem Jahr 2011 wird Hydrazin außerdem nach der europäischen *REACH-Verordnung* als besonders besorgniserregender Stoff (*Substance of Very High Concern*) geführt [2]. Dadurch besteht das Risiko einer zukünftig nur noch eingeschränkten Nutzbarkeit von Hydrazin.

Aufgrund der von den konventionellen hypergolen Treibstoffen ausgehenden Gefährdung sind enorme Sicherheitsvorkehrungen notwendig, wodurch hohe Kosten verursacht werden. Im Hinblick auf einen umweltfreundlicheren, sicheren und kostengünstigeren Raumtransport werden gegenwärtig neuartige grüne hypergole Treibstoffe erforscht. Diese sollen neben einem geringeren Gefährdungspotential, dieselbe oder gar eine höhere Leistungsfähigkeit aufweisen. Am *Institut für Raumfahrtantriebe des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V.* in Lampoldshausen wird vor diesem Hintergrund unter anderem an der vielversprechenden Treibstoffkombination aus hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidator und einem ionischen Liquid als Brennstoff geforscht. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher mittels Tropf- und Injektionstests untersucht werden, ob und inwiefern Umgebungsbedingungen – konkret der Umgebungsdruck und das Umgebungsgas – den Zündverzug bei dieser Treibstoffkombination beeinflussen.

Im nachfolgenden Kapitel 2 werden die hierfür notwendigen Grundlagen erläutert. Insbesondere wird darin auf den hypergolen Zündprozess eingegangen und es werden die Auswirkungen des Umgebungsdrucks und Umgebungsgases auf diesen anhand der *Theorie von Semenov* beschrieben. Im daran anschließenden Kapitel werden die mit dem *Hypergolic Drop Test Setup (HYPED UP)* durchgeführten Tropftests vorgestellt. Zudem erfolgt die Erläuterung eines im Zuge dieser Arbeit erstellten Auswertungsprogramms, das eine komfortablere und schnellere Auswertung der Tropfversuche ermöglicht. In Kapitel 4 werden sodann der für die Injektionstests verwendete Versuchsaufbau – das *Hypergolic Ignition Test Setup (HIT)* – vorgestellt sowie daran anschließend die Ergebnisse der Injektionstests aufgezeigt. Eine Bewertung der Ergebnisse wird hierbei mittels der *Korrelation nach Mullins* durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Tropf- und Injektionstests findet in Kapitel 5 statt. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung der Arbeit sowie ein Ausblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit notwendigen Grundlagen dargelegt. Im ersten Teil des Kapitels werden Wasserstoffperoxid und ionische Liquide als eine vielversprechende grüne hypergole Treibstoffkombination vorgestellt. Hierbei wird insbesondere auf deren vorteilhafte Eigenschaften gegenüber konventionellen hypergolen Treibstoffkomponenten eingegangen. Der zweite Teil des Kapitels befasst sich mit dem in dieser Arbeit zentralen Begriff des Zündverzugs. Dieser wird zunächst aus physikalisch-chemischer Sicht unter Betrachtung des hypergolen Zündprozesses erarbeitet sowie eine Möglichkeit, diesen zu beschleunigen, aufgezeigt. Anschließend wird die Abhängigkeit des Zündverzugs von Umgebungsbedingungen, insbesondere vom Umgebungsdruck und Umgebungsgas, erläutert. Zuletzt werden die beiden geläufigsten und in dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Untersuchung des Zündverzugs vorgestellt.

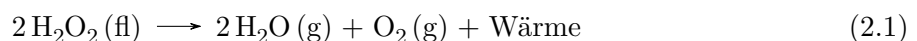
2.1 Grüne hypergole Treibstoffe

2.1.1 Wasserstoffperoxid

Seit Beginn des Raumfahrtzeitalters wird hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid (H_2O_2) – eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit – als Treibstoff in diversen Raumfahrtsystemen eingesetzt. Dabei ist eine Nutzung sowohl als Monergol, z. B. in der US-amerikanischen Mercury-Landekapsel [3], als auch als Oxidator in diergolen Systemen, z. B. in der britischen Black Arrow-Trägerrakete [4], möglich. Gegenwärtige Anwendung findet Wasserstoffperoxid in der russischen Sojus-Landekapsel als monergoler Treibstoff der Lageregelungstriebwerke [5].

Üblicherweise ist Wasserstoffperoxid in Lösungen mit verschiedenen Wasseranteilen erhältlich. Für eine Anwendung als Treibstoff sind hochkonzentrierte Lösungen von mehr als 85 % – sogenanntes *High Test Peroxide (HTP)* oder *Rocket Grade Hydrogen Peroxide (RGHP)* – notwendig [6].

Wasserstoffperoxid unterliegt einer – im Allgemeinen langsamen – Zersetzungsreaktion, bei der es sich exotherm in Wasser und Sauerstoff zersetzt:



Die Zersetzungsrate ist unter optimalen Lagerbedingungen recht gering und wird je nach Literatur zwischen 0,5 und 2 % pro Jahr angegeben [7, 8]. Allerdings besteht eine starke Temperaturabhängigkeit. So steigt die Zersetzungsrate je zehn Grad Celsius Temperaturerhöhung um den Faktor 2,3 [7]. Die bei der Zersetzung freigesetzte Wärme führt somit zu einer noch

stärkeren Zersetzung. In adiabaten Systemen kann diese Eigenschaft zu einer selbstbeschleunigenden Zersetzung, der sogenannten Wärmeexplosion, führen. Zudem wird die Zersetzungsrate stark durch die Materialkompatibilität beeinflusst. Bestimmte Metalle, wie z. B. Kupfer, Messing oder Eisen weisen in Verbindung mit Wasserstoffperoxid eine katalytische Wirkung auf und verstärken somit dessen Zersetzung [9, 10]. Für die Lagerung besser geeignete Materialien sind z. B. Aluminium, Edelstahl oder Kunststoffe, wie Polyethylen [9, 10]. Metalle sollten jedoch vor der Verwendung einem Passivierungsvorgang unterzogen werden. Darüber hinaus hat auch das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis Einfluss auf den Zersetzungsvorgang.

Während des Zersetzungsvorgangs wird gasförmiges Wasser und gasförmiger Sauerstoff freigesetzt. Dieses kann im Versorgungssystem zur unerwünschten Bildung von Gasblasen führen und damit zu Druckfluktuationen in der Treibstoffzuleitung. Zum anderen führt die Gasfreisetzung bei längeren Missionsdauern zu einer Erhöhung des Tankdrucks. Daher sollten bei der Auslegung solcher Treibstofftanks Vorkehrungen für eine Druckentlastung, z. B. in Form eines Entlastungsventils, getroffen werden.

Vergleicht man Wasserstoffperoxid mit konventionellen Oxidatoren von hypergolen Treibstoffkombinationen wie Distickstofftetroxid oder Salpetersäure, wird das Potential von Wasserstoffperoxid für einen „grünen“ hypergolen Oxidator ersichtlich. Tabelle 2.1 listet hierfür die Dichte, die Toxizität bei Inhalation und den Dampfdruck von Wasserstoffperoxid, Distickstofftetroxid und Salpetersäure auf.

Tabelle 2.1: Vergleich von Wasserstoffperoxid mit konventionellen hypergolen Oxidatoren

	Dichte (bei 20 °C)	Max. spez. Impuls*	Toxizität bei Inhalation (EU-GHS- Einstufung)	Dampfdruck (bei 20 °C)
Wasserstoffperoxid (100 %) [9]	1,463 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	318 s (ROF = 3,68)	Kategorie 4 (Gesundheits- schädlich bei Einatmen)	1,9 mbar
Distickstofftetroxid (100 %) [11]	1,45 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	302 s (ROF = 2,20)	Kategorie 1 (Lebensgefahr bei Einatmen)	1000 mbar
Salpetersäure (100 %) [12]	1,51 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	295 s (ROF = 2,66)	Kategorie 3 (Giftig bei Einatmen)	56 mbar

*NASA CEA: EMIM SCN (Brennstoff), Eingefrorene Strömung, $\varepsilon = 330$, $p_0 = 10,35$ bar, $T_{\text{Treibstoffe}} = 25$ °C

Hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid weist im Vergleich mit Distickstofftetroxid und Salpetersäure eine ähnlich hohe Dichte auf, hat dabei aber einen höheren maximalen spezifischen Impuls. Bei gleichem Volumen ergibt sich demnach eine größere Leistung. Insbesondere für eine Anwendung in Orbitalantrieben ist eine solche höhere Leistungsdichte von wesentlicher Bedeu-

tung. Denn dadurch benötigt der Treibstoff ein geringeres Tankvolumen, woraus ein leichter Treibstofftank resultiert. Vorteilhaft ist zudem die im Vergleich zu konventionellen hypergolen Oxidatoren geringer eingestufte Toxizität von Wasserstoffperoxid. Der wesentliche Vorteil von Wasserstoffperoxid liegt jedoch in dessen sehr niedrigen Dampfdruck. Der Dampfdruck von Wasserstoffperoxid ist verglichen mit Distickstofftetroxid um etwa den Faktor 500 und mit Salpetersäure um etwa den Faktor 30 geringer. Diese Eigenschaft reduziert in erheblicher Weise die Gefährdung durch eine inhalative Aufnahme der toxischen Dämpfe. Daraus resultierend sind im Umgang mit Wasserstoffperoxid geringere Sicherheitsvorkehrungen notwendig, wodurch eine deutliche Verringerung der Handhabungskosten zu erwarten ist.

2.1.2 Ionische Liquide

Ionische Liquide sind Salzschnmelzen mit einem Schmelzpunkt unter 100°C , die aus *Kationen* (positiv geladenen Ionen) und *Anionen* (negativ geladenen Ionen) bestehen und einen äußerst niedrigen, fast vernachlässigbaren Dampfdruck haben [13, 14]. Das ionische Liquid, welches für die vorliegende Arbeit verwendet wurde, zeichnet sich durch die vorteilhafte Eigenschaft aus, dass durch Variation der Seitenketten des Kations und die Auswahl geeigneter Anionen seine physikalisch-chemischen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden können [15]. Eine Optimierung dieses ionischen Liquids auf die technischen Anforderungen wird damit möglich. Einige ionische Liquide, so auch das hier verwendete, weisen bei Kontakt mit Wasserstoffperoxid ein hypergoles Zündverhalten auf oder es kann durch Beimischung katalytischer Additive ein solches Zündverhalten herbeigeführt werden [16]. Bei derartigen katalytischen Additiven handelt es sich meist um Übergangsmetallsalze, die die exotherme Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Senkung der Aktivierungsenergie beschleunigen. Da Übergangsmetalle, wie z. B. Kupfer oder Eisen, eine hohe Atommasse aufweisen, nimmt bei der Verbrennung von ionischen Liquiden mit steigendem Anteil an katalytischen Additiven das Molekulargewicht der Verbrennungsgase zu. Dieser unerwünschte Effekt führt in Raketentriebwerken zu einer Reduzierung der Austrittsgeschwindigkeit und damit zu einem verringerten spezifischen Impuls [17].

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten mit dem ionischen Liquid *1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-thiocyanat* (EMIM SCN). Dieses besteht aus einem 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-Kation (EMIM⁺) und einem Thiocyanat-Anion (SCN⁻), deren Strukturformeln Bild 2.1 zu entnehmen sind.

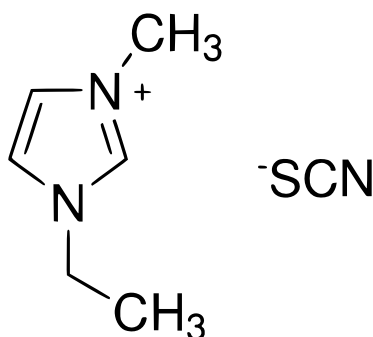


Bild 2.1: *Links:* Strukturformel des Kations 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium (EMIM⁺),
Rechts: Strukturformel des Anions Thiocyanat (SCN⁻) [18]

Darüber hinaus wurde bei einigen der Untersuchungen als katalytisches Additiv das Übergangsmetallsalz *Kupfer(I)-thiocyanat* ($CuSCN$) dem ionischen Liquid beigemischt.

Werden EMIM SCN, als stellvertretendes ionisches Liquid, und konventionelle Brennstoffe von hypergolen Treibstoffkombinationen wie Hydrazin, unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMH) oder Monomethylhydrazin (MMH) gegenübergestellt, erweisen sich ionische Liquide als vielversprechende „grüne“ hypergole Brennstoffe. Tabelle 2.2 führt hierfür die Dichte, Toxizität bei Inhalation und den Dampfdruck von EMIM SCN, Hydrazin, UDMH und MMH auf.

Tabelle 2.2: Vergleich von EMIM SCN mit konventionellen hypergolen Brennstoffen

	Dichte (bei 20 °C)	Max. spez. Impuls**	Toxizität bei Inhalation (EU-GHS- Einstufung)	Dampfdruck (bei 20 °C)
EMIM SCN (100 %) [14, 19]	1,14 $\frac{g}{cm^3}$	318 s (ROF = 3,68)	Kategorie 4 (Gesundheits- schädlich bei Einatmen)	Sehr niedrig
Hydrazin (100 %) [20]	1,01 $\frac{g}{cm^3}$	342 s (ROF = 1,75)	Kategorie 2 (Lebensgefahr bei Einatmen)	21 mbar
UDMH (100 %) [21]	0,78 $\frac{g}{cm^3}$	337 s (ROF = 3,57)	Kategorie 3 (Giftig bei Einatmen)	164 mbar
MMH (100 %) [22]	0,88 $\frac{g}{cm^3}$	339 s (ROF = 2,92)	Kategorie 1 (Lebensgefahr bei Einatmen)	49,6 mbar

**NASA CEA: H_2O_2 (Oxidator), Eingefrorene Strömung, $\varepsilon = 330$, $p_0 = 10,35$ bar, $T_{Treibstoffe} = 25$ °C

Verglichen mit den aufgelisteten konventionellen hypergolen Brennstoffen hat EMIM SCN zwar einen geringeren maximalen spezifischen Impuls, jedoch eine höhere Dichte, sodass sich daraus im Ergebnis eine höhere Leistungsdichte ergibt. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 ausgeführt, sind derartige höhere Leistungsdichten besonders für die Verwendung in Orbitalsystemen von großem Vorteil, da daraus ein kleineres Treibstoffvolumen und folglich ein vermindertes Gewicht des Treibstofftanks resultiert. Darüber hinaus weist das ionische Liquid eine geringere Toxizität auf und hat im Gegensatz zu Hydrazin, UDMH und MMH keine karzinogene Wirkung. Bei ionischen Liquiden liegt jedoch – wie bei Wasserstoffperoxid – der entscheidende Vorteil im äußerst niedrigen, fast vernachlässigbaren Dampfdruck. Hierdurch ist eine Inhalation der giftigen Dämpfe nahezu ausgeschlossen, wodurch die vom Stoff ausgehende Gefährdung um ein Vielfaches reduziert wird. Ähnlich wie bei Wasserstoffperoxid sind daher beim Umgang mit ionischen Liquiden wesentlich geringere Schutzmaßnahmen erforderlich, sodass auch hier erheblich reduzierte Handhabungskosten angenommen werden können.

Im Hinblick auf einen umweltfreundlicheren, sichereren und kostengünstigeren Raumtransport stellt eine Treibstoffkombination bestehend aus Wasserstoffperoxid als Oxidator und einem ionischen Liquid als Brennstoff aufgrund ihrer verminderten Toxizität, ihrer fehlenden Karzinogenität und insbesondere wegen des erheblich geringeren Dampfdrucks eine vielversprechende grüne hypergole Alternative für die Zukunft dar [23].

2.2 Zündverzug

2.2.1 Hypergoler Zündprozess

Als *Zündverzug* wird in der vorliegenden Arbeit das Zeitintervall von erstem Kontakt zwischen Oxidator und Brennstoff bis zur Entzündung bezeichnet. Aus physikalisch-chemischer Sicht entspricht dieses Zeitintervall der Dauer des *hypergolen Zündprozesses*. Der hypergole Zündprozess stellt einen hochkomplexen, transienten Vorgang dar, in dem eine Vielzahl von miteinander gekoppelten physikalischen und chemischen Prozessen abläuft [23]. Die genauen Mechanismen sind jedoch gegenwärtig noch nicht vollständig verstanden und Gegenstand aktueller Forschungen.

Im Folgenden soll eine qualitative, vereinfachte Beschreibung des Zündprozesses einer hypergolen flüssig-flüssig Treibstoffkombination erfolgen. Dabei kann dieser, wie in Bild 2.2 dargestellt, in drei zeitlich aufeinanderfolgende Abschnitte unterteilt werden.

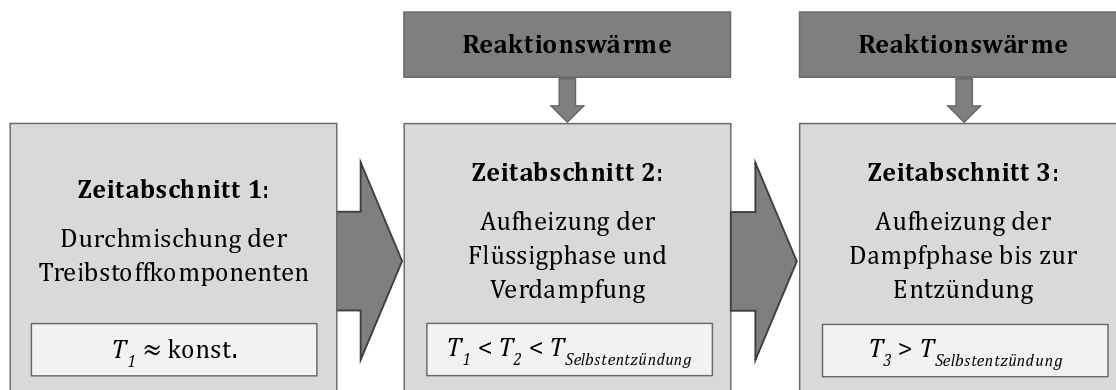


Bild 2.2: Qualitative, vereinfachte Darstellung des hypergolen Zündprozesses

Zeitabschnitt 1:

Ab dem ersten Kontakt zwischen dem Oxidator und Brennstoff beginnt ein Mischungsvorgang, der vorrangig durch physikalische Diffusionsprozesse dominiert wird. Chemische Reaktionsprozesse spielen in diesem Zeitabschnitt zunächst noch eine untergeordnete Rolle, weshalb die Temperatur in der Reaktionszone nahezu unverändert bleibt. Beeinflusst wird dieser Abschnitt maßgeblich durch die physikalischen Eigenschaften der Treibstoffkomponenten, wie z.B. die Viskosität, Oberflächenspannung und Mischbarkeit [25].

Zeitabschnitt 2:

Nach einer ausreichenden Durchmischung der Treibstoffkomponenten beginnen diese miteinander exotherm zu reagieren. Die einzelnen Schritte der chemischen Reaktionen sind dabei im Allgemeinen noch unbekannt. Die nun dominierenden chemischen Prozesse führen durch ihre Wärmefreisetzung zu einer Erhöhung der Temperatur in der Reaktionszone. Das flüssige Treibstoffgemisch heizt sich dadurch stark auf und verdampft schließlich. Dieser Aufheizvorgang wird dabei vorwiegend durch die chemischen Eigenschaften der Treibstoffkomponenten, wie z. B. die Zusammensetzung oder die Reaktivität, sowie durch die Umgebungsbedingungen, wie z. B. den Umgebungsdruck oder das Umgebungsgas, beeinflusst [26].

Zeitabschnitt 3:

In der Dampfphase des Treibstoffgemisches laufen die chemischen Reaktionsprozesse fortwährend ab und erhitzen diese durch die stetige Wärmefreisetzung weiter [27]. Erreicht die Temperatur in der Reaktionszone die für die Treibstoffkombination individuelle Selbstentzündungstemperatur, kommt es zur Entzündung des Treibstoffgemisches. Dies stellt zugleich den Abschluss des hypergolten Zündprozesses dar.

Die Kenntnis der Dauer des Zündprozesses und damit des Zündverzugs einer Treibstoffkombination sind grundlegend für eine sichere Auslegung eines Raketentriebwerks. Denn mit zunehmendem Zündverzug steigt die Menge an unverbranntem Treibstoff in der Brennkammer. Bei langen Zündverzügen kann es daher zu einer großen Ansammlung von unverbranntem Treibstoff kommen, der sich im Moment der Zündung schlagartig umsetzt. Dies kann zu einem unerwünscht hohen Druckanstieg in der Brennkammer bis hin zur vollständigen Zerstörung des Raketentriebwerks führen [1]. Um solche sogenannte *harte Zündungen* zu vermeiden, sollten die Zündverzüge von Treibstoffkombinationen unterhalb von etwa 30 ms liegen [27, 28].

Ein Weg, bei Treibstoffkombinationen mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid den Zündverzug zu verringern, besteht in der Beimischung von *katalytischen Additiven* in den Brennstoff. Bevor eine chemische Reaktion ablaufen kann, muss zunächst eine Energiebarriere überwunden werden — die sogenannte *Aktivierungsenergie*. Je niedriger diese Aktivierungsenergie ist, desto schneller verläuft die Reaktion [24]. Katalytische Additive, wie sie bereits in Kapitel 2.1.2 für eine Treibstoffkombination bestehend aus Wasserstoffperoxid und einem ionischen Liquid vorgestellt wurden, setzen diese energetische Hürde, wie in Bild 2.3 gezeigt, herab.

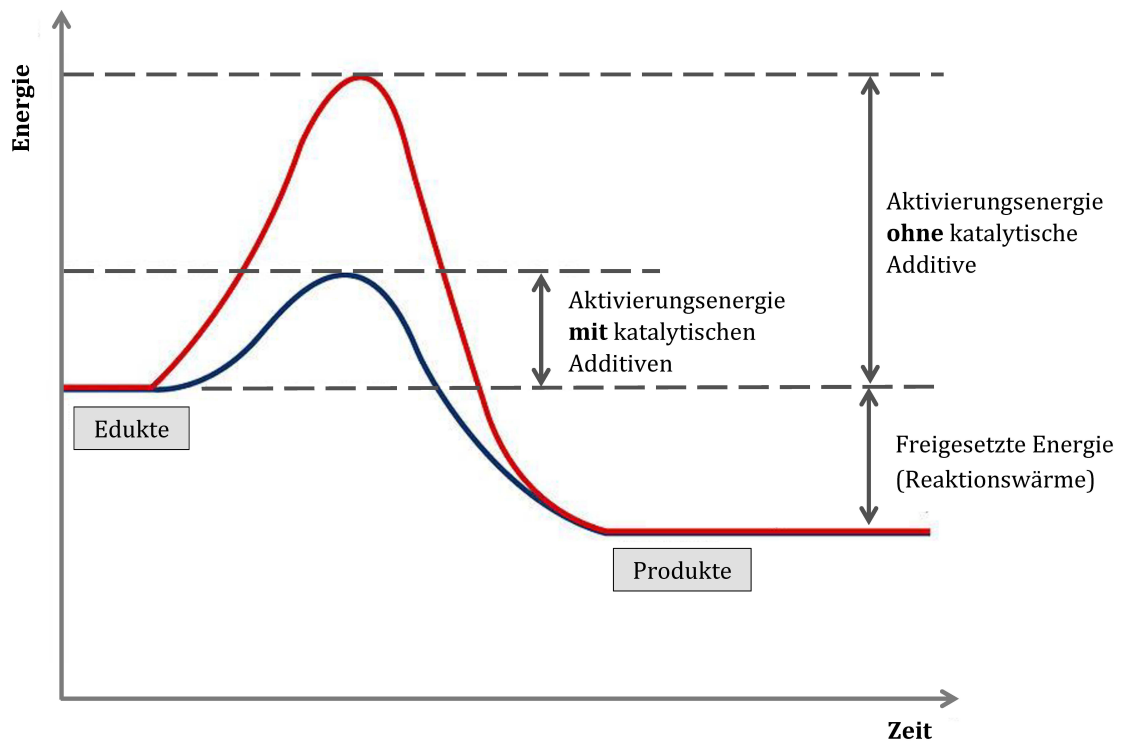


Bild 2.3: Aktivierungsenergie mit und ohne katalytische Additive, nach [7]

Die chemischen Reaktionen des hypergolen Zündprozesses laufen infolgedessen mit einer erhöhten Geschwindigkeit ab, wodurch eine schnellere Wärmefreisetzung eintritt. Folglich wird ein zügigeres Erreichen der Selbstentzündungstemperatur und damit ein verkürzter Zündverzug erreicht. Derartige katalytische Additive haben jedoch den Nachteil, dass diese – wie bereits in Kapitel 2.1.2 ausgeführt – aufgrund ihrer hohen Atommasse die Austrittsgeschwindigkeit und dadurch den spezifischen Impuls eines Raketentriebwerks verringern.

2.2.2 Umgebungsbedingungen

Der Zündverzug ist eine sehr komplexe Größe, die von zahlreichen Parametern abhängt. Neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Treibstoffkomponenten haben die Umgebungsbedingungen – also die Bedingungen, die im Verbrennungsraum vorliegen – einen wesentlichen Einfluss auf den Zündverzug [26]. Insbesondere die Abhängigkeit vom Umgebungsdruck und Umgebungsgas soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Eine erste qualitative Aussage kann hierfür mit der *Theorie von Semenov* getroffen werden [7, 29].

Theorie von Semenov

Die vom russischen Physiker Nikolaj N. Semenov entwickelte *Theorie von Semenov* (1928) beschreibt — wie in Bild 2.4 dargestellt — den hypergolen Zündprozess als eine Wärmebilanz zwischen der *Wärmeproduktion* \dot{Q}_{zu} einer exothermen Ein-Schritt-Reaktion und dem *Wärmeverlust* \dot{Q}_{ab} mittels Wärmeleitung über die Systemgrenze [29]. Für diese Wärmebilanz wird vereinfacht ein Reaktionskontrollvolumen mit räumlich homogener Temperaturverteilung angenommen.

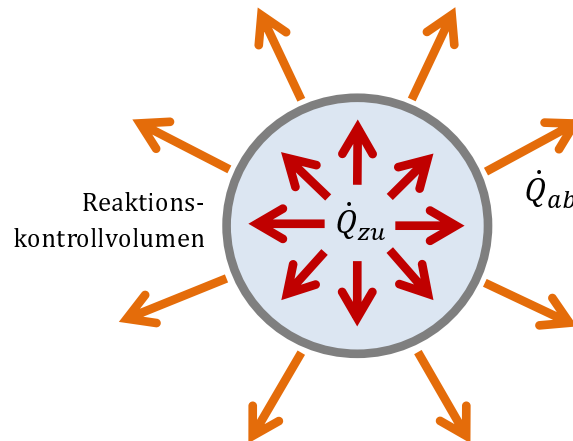


Bild 2.4: Wärmebilanz der Theorie von Semenov

Die Wärmeproduktion kann nach der Theorie von Semenov mit nachstehender Gleichung beschrieben werden [30]:

$$\dot{Q}_{zu} = \Delta H \cdot V \cdot \rho \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R_m \cdot T}\right) \quad (2.2)$$

mit \dot{Q}_{zu} = Wärmeproduktion,

ΔH = Reaktionsenthalpie,

V = Volumen,

ρ = Dichte,

A = Prä-exponentieller Faktor,

E = Aktivierungsenergie,

R_m = Universelle Gaskonstante,

T = Temperatur.

Demnach ist die Wärmeproduktion – in dem für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich – exponentiell abhängig von der Temperatur. Für den Wärmeverlust lässt sich hingegen folgende Gleichung formulieren [30]:

$$\dot{Q}_{ab} = \alpha \cdot S \cdot (T - T_U) \quad (2.3)$$

mit \dot{Q}_{ab} = Wärmeverlust,

α = Wärmeübergangskoeffizient,

S = Oberfläche,

T = Temperatur,

T_U = Umgebungstemperatur.

Beim Wärmeverlust besteht dementsprechend eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur.

Bildet man nun eine Wärmebilanz zwischen diesen beiden Termen, können drei Fälle unterschieden werden:

- $\dot{Q}_{zu} > \dot{Q}_{ab}$: Die Temperatur in der Reaktionszone *steigt*
- $\dot{Q}_{zu} < \dot{Q}_{ab}$: Die Temperatur in der Reaktionszone *sinkt*
- $\dot{Q}_{zu} = \dot{Q}_{ab}$: Die Temperatur in der Reaktionszone *bleibt konstant*

Eine Zündung kann — wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben — nur dann erfolgen, wenn die für die Treibstoffkombination individuelle Selbstentzündungstemperatur erreicht wird. Dies kann nach der Theorie von Semenov nur geschehen, wenn der Wärmeproduktionsterm bis zum Erreichen der Selbstentzündungstemperatur stets größer als der Wärmeverlustterm ist. Je größer hierbei die Differenz zwischen den beiden Termen ist, desto kürzer ist der Zündverzug.

Im Folgenden soll mit der Theorie von Semenov eine qualitative Aussage über die Abhängigkeit des Zündverzugs vom Umgebungsdruck und Umgebungsgas erarbeitet werden.

Umgebungsdruck

Hypergole Treibstoffkombinationen für Orbitalantriebe bringen besondere Herausforderungen mit sich, da die Zündung bei sehr niedrigen Umgebungsdrücken erfolgen muss. Daher ist von besonderem Interesse, ob und inwiefern eine Abhängigkeit des Zündverzugs vom Umgebungsdruck besteht.

Wie Gleichung (2.2) entnommen werden kann, ist der Wärmeproduktionsterm eine Funktion der Dichte ρ . Unter Zuhilfenahme der *allgemeinen Gasgleichung*

$$p = \rho \cdot R_s \cdot T \quad (2.4)$$

mit p = Druck,

ρ = Dichte,

R_s = Spezifische Gaskonstante,

T = Temperatur,

lässt sich leicht zeigen, dass diese wiederum linear vom Druck abhängig ist. Folglich muss ein linearer Zusammenhang zwischen dem Wärmeproduktionsterm und dem Umgebungsdruck bestehen. Beim Wärmeverlustterm lässt sich hingegen keine Druckabhängigkeit feststellen. Bei einer Verringerung des Umgebungsdrucks reduziert sich somit ausschließlich die Wärmeproduktion, wohingegen der Wärmeverlust unverändert bleibt [7]. Entsprechend der Theorie von Semenov verlängert sich dadurch die Zeit, die bis zum Erreichen der erforderlichen Selbstentzündungstemperatur vergeht. Für den Zündverzug kann damit der nachfolgende qualitative Zusammenhang festgestellt werden [25, 31, 32]:

$$p_{\text{Umgebung}} \downarrow \Rightarrow \tau \uparrow$$

Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur oberhalb eines gewissen Umgebungsdrucks – der sogenannten *Zündgrenze*. Wird diese unterschritten, kann keine Zündung mehr erfolgen. Dieses Phänomen soll anhand von Bild 2.5 erläutert werden.

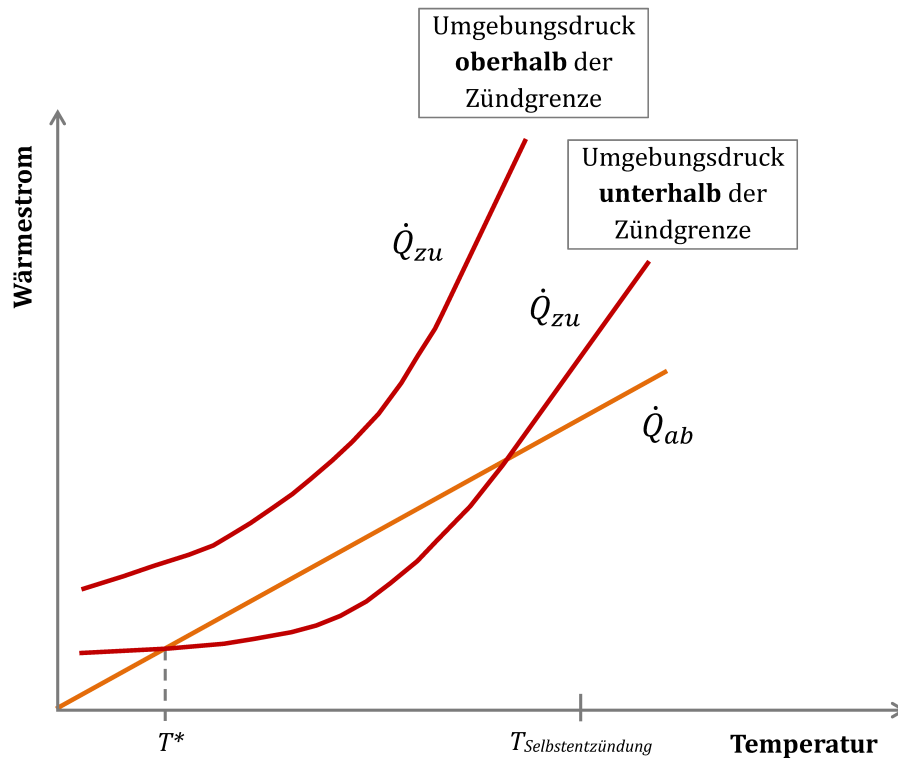


Bild 2.5: Wärmeproduktion und Wärmeverlust für einen Umgebungsdruck oberhalb und unterhalb der Zündgrenze, nach [7]

Bild 2.5 zeigt den Verlauf der Wärmeproduktion \dot{Q}_{zu} für einen Umgebungsdruck oberhalb und unterhalb der Zündgrenze. Der Verlauf des druckunabhängigen Wärmeverlusts \dot{Q}_{ab} ist für beide Umgebungsdrücke identisch. Für den Umgebungsdruck oberhalb der Zündgrenze ist der Wärmeproduktionsterm stets größer als der Wärmeverluststerm. Nach der Theorie von Semenov erfolgt in diesem Fall immer eine Zündung. Für den Umgebungsdruck unterhalb der Zündgrenze treten hingegen zwei Punkte auf, an denen sich die Verläufe der Wärmeproduktion und des Wärmeverlusts schneiden. Solange sich die Temperatur unterhalb des sogenannten *stabilen stationären Punkts* ($T = T^*$) befindet, überwiegt der Wärmeproduktionsterm und die Temperatur steigt an [30]. Nach Überschreiten des stabilen stationären Punkts dominiert jedoch der Wärmeverluststerm, sodass eine Verringerung der Temperatur bis unterhalb des stabilen stationären Punkts eintritt. Hier überwiegt erneut die Wärmeproduktion, wodurch die Temperatur wieder erhöht wird. Im weiteren Verlauf oszilliert die Temperatur folglich um den stabilen stationären Punkt; die Selbstentzündungstemperatur wird nicht erreicht. Eine Zündung bleibt damit aus.

Umgebungsgas

Neben der Abhängigkeit vom Umgebungsdruck ist für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit außerdem relevant, inwieweit auch das Umgebungsgas Einfluss auf den Zündverzöger hat.

Der Wärmeverlustterm nach Gleichung (2.3) weist eine Abhängigkeit vom Wärmeübergangskoeffizienten α auf. Anhand der *Nußelt-Zahl* kann nachvollzogen werden, dass dieser Koeffizient

eine lineare Funktion der Wärmeleitfähigkeit λ des Umgebungsgases ist. Als dessen Folge ergibt sich notwendigerweise ein linearer Zusammenhang zwischen dem Wärmeverlustterm und der Wärmeleitfähigkeit. Im Gegensatz dazu besteht beim Wärmeproduktionsterm nach Gleichung (2.2) keine solche Abhängigkeit. Wird die Wärmeleitfähigkeit durch Austausch des Umgebungsgases erhöht, steigt daher ausschließlich der Wärmeverlust an [7]. Die Wärmeproduktion bleibt konstant. Der Theorie von Semenov zufolge verlängert sich dadurch die notwendige Zeit, um die Selbstentzündungstemperatur zu erreichen, sodass für den Zündverzug folgender qualitativer Zusammenhang besteht [25]:

$$\lambda_{\text{Umgebung}} \uparrow \Rightarrow \tau \uparrow$$

Analog zum Umgebungsdruck kann auch hier eine Zündgrenze festgestellt werden. Infolgedessen gilt dieser Zusammenhang nur unterhalb einer gewissen Wärmeleitfähigkeit. Wird diese Grenze überschritten, erfolgt keine Zündung mehr. Der Grund hierfür soll anhand von Bild 2.6 gezeigt werden.

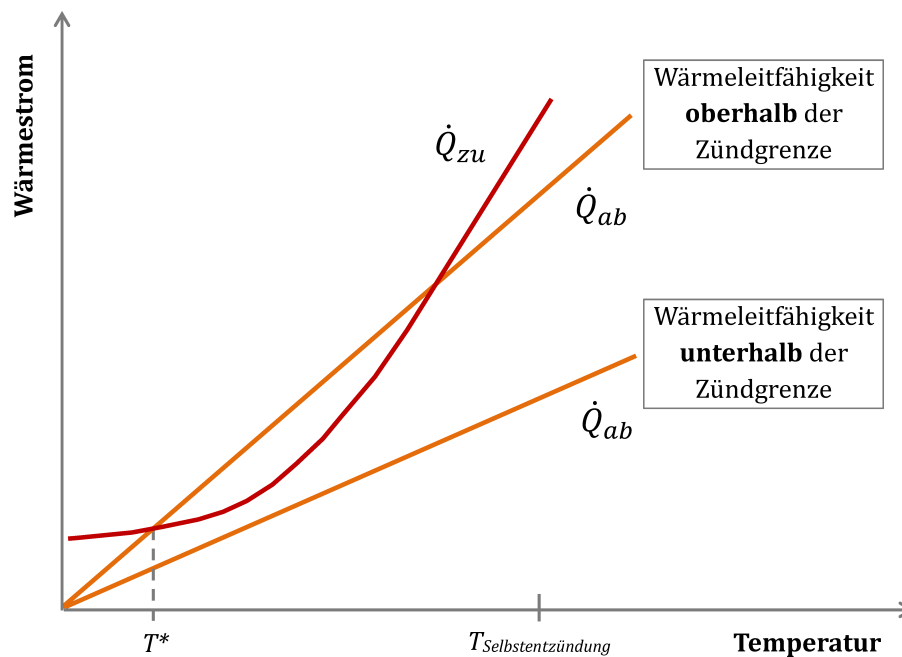


Bild 2.6: Wärmeproduktion und Wärmeverlust für eine Wärmeleitfähigkeit oberhalb und unterhalb der Zündgrenze, nach [7]

Aus Bild 2.6 ergibt sich der Verlauf des Wärmeverlusts \dot{Q}_{ab} für eine Wärmeleitfähigkeit oberhalb und unterhalb der Zündgrenze. Der von der Wärmeleitfähigkeit unabhängige Verlauf der Wärmeproduktion \dot{Q}_{zu} ist für beide Wärmeleitfähigkeiten übereinstimmend. Für die Wärmeleitfähigkeit unterhalb der Zündgrenze ist die Wärmeproduktion durchgängig größer als der Wärmeverlust. Der Theorie von Semenov entsprechend findet in diesem Fall stets eine Zündung statt. Für die Wärmeleitfähigkeit oberhalb der Zündgrenze schneiden sich die Verläufe der

Wärmeproduktion und des Wärmeverlusts, sodass zwei Schnittpunkte entstehen. Wie bereits beim Umgebungsdruck ausgeführt, findet in diesem Fall eine Oszillation der Temperatur um den stabilen stationären Punkt ($T = T^*$) statt; folglich wird die für eine Zündung erforderliche Selbstentzündungstemperatur nicht erreicht. Zu einer Zündung kommt es damit nicht.

2.2.3 Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung des Zündverzugs haben sich zwei experimentelle Methoden etabliert: Die *Tropftestmethode* und die *Injektionstestmethode*.

Bei der Tropftestmethode wird ein Tropfen des Oxidators in eine definierte Menge an vorgelegtem Brennstoff eingebracht. Alternativ möglich ist auch die umgekehrte Vorgehensweise, also das Einbringen eines Brennstofftropfens in den Oxidator. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Vorgang optisch durch eine Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet, aus deren Aufnahmen dann der Zündverzug, also das Zeitintervall von erstem Kontakt zwischen Oxidator und Brennstoff bis zur Entzündung, bestimmt werden kann. Die Tropftestmethode eignet sich aufgrund ihres sehr einfachen Aufbaus insbesondere dafür, bei einer Vielzahl unterschiedlicher Treibstoffkombinationen schnell den Zündverzug abschätzen zu können. Allerdings sind diese Ergebnisse stark vom jeweiligen Testaufbau abhängig und lassen sich nur schwer mit Ergebnissen anderer Aufbauten vergleichen [7]. Darüber hinaus werden bei der Tropftestmethode geringe Treibstoffmengen benötigt, sodass der Umgang mit diesen weniger aufwändige Sicherheitsvorkehrungen erfordert. Nachteilig ist hingegen die geringe Durchmischung der Treibstoffkomponenten [26, 33]. Dadurch entsteht ein kleinerer Durchmischungsgrad als bei realen Triebwerksbrennkammern, in denen die Treibstoffkomponenten mittels eines Injektors eingespritzt werden. Folglich ergeben sich bei der Tropftestmethode längere Zündverzüge als in der Praxis [7]. In Kapitel 3 wird diese Testmethode für die Untersuchung des Zündverzugs der grünen hypergolen Treibstoffkombination aus Wasserstoffperoxid und einem ionischen Liquid verwendet.

Bei der Injektionstestmethode werden die Treibstoffkomponenten mithilfe eines Injektors in einem optisch zugänglichen Verbrennungsraum frei zusammengespritzt. Analog zur Tropftestmethode wird dieser Vorgang zur Bestimmung des Zündverzugs durch eine Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet. Die Injektionstestmethode benötigt im Vergleich zur Tropftestmethode einen deutlich komplexeren Testaufbau. So müssen die Treibstoffkomponenten in bedruckten Tanks gelagert und durch ein Treibstoffleitungssystem zum Injektor gefördert werden. Zudem werden bei dieser Methode deutlich größere Treibstoffmengen gebraucht, weshalb ein höheres Risikopotential besteht und der Umgang mit diesen Mengen aufgrund der weitergehenden Schutzmaßnahmen aufwändiger ist. Allerdings wird bei der Injektionstestmethode ein Durchmischungsgrad der Treibstoffkomponenten erreicht, der ähnlich zu dem ist, der in realen Triebwerksbrennkammern vorzufinden ist. Dadurch ergeben sich praxisnähere Zündverzüge als mit der Tropftestmethode [26]. Die Untersuchung des Zündverzugs der grünen hypergolen Treibstoffkombination aus Wasserstoffperoxid und einem ionischen Liquid mit der hier vorgestellten Injektionstestmethode erfolgt in Kapitel 4.

3 Tropftests

Für die vorliegende Arbeit wurden zur Untersuchung des Einflusses des Umgebungsdrucks und Umgebungsgases auf den Zündverzug der grünen hypergolen Treibstoffkombination aus hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid und einem ionischen Liquid Tropftests im physikalisch-chemischen Labor durchgeführt. Im ersten Teil dieses Kapitels soll der dafür verwendete Versuchsaufbau – das *Hypergolic Drop Test Setup (HYPED UP)* – vorgestellt werden. Anhand einer Testmatrix werden im anschließenden Teil die für die durchgeführten Tropftests relevanten Versuchsparameter dargelegt. Im dritten Teil dieses Kapitels erfolgt die Erläuterung eines im Zuge dieser Arbeit geschriebenen Programms zur Auswertung der Versuche. Schließlich werden im vierten Teil die in den Tropftests erlangten Ergebnisse vorgestellt.

3.1 Hypergolic Drop Test Setup

Das *Hypergolic Drop Test Setup (HYPED UP)* ist eine $150 \times 150 \times 216 \text{ mm}^3$ große Reaktionskammer, in der Tropftests durchgeführt werden können. Wie Bild 3.1 zeigt, ist das Innere dieser Kammer durch drei in den Kammerwänden integrierte Glasscheiben optisch zugänglich. Eine Seitenwand kann zudem für Zwecke der Versuchsvorbereitung entfernt werden.

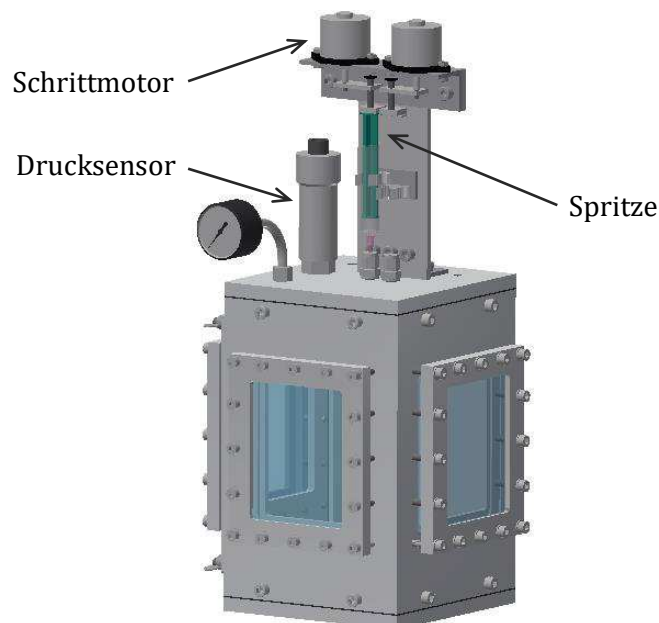


Bild 3.1: CAD-Modell des Hypergolic Drop Test Setup [34]

Im Inneren des Hypergolic Drop Test Setup befindet sich zum Vorlegen einer der beiden Treibstoffkomponenten eine Uhrglasschale, die über einen Ausleger mit einem an der Rückwand montierten Motor verbunden ist. Die Uhrglasschale lässt sich dadurch frei um ihre horizontale Achse drehen, sodass nach einem durchgeführten Tropfversuch diese gekippt und mithilfe einer am Boden der Kammer angebrachten Wasserdüse ein darauf zurückgebliebener Treibstoffrest entfernt werden kann.

Über dieser Uhrglasschale befindet sich in der Decke der Reaktionskammer eine Öffnung, durch die eine Kanüle in das Innere der Kammer geführt ist. An dieser Kanüle ist oberhalb der Kammer eine mit der zweiten Treibstoffkomponente gefüllte Kunststoffspritze angeschlossen, deren Kolben durch einen Schrittmotor abgesenkt werden kann. Aufgrund der geringen Schrittweite dieses Motors kann an der Spitze der Kanüle ein einzelner Treibstofftropfen geformt werden, der bei Erreichen einer gewissen Größe auf die darunterliegende Uhrglasschale fällt und mit der darin vorgelegten anderen Treibstoffkomponente hypergol zündet.

Bei den für die vorliegende Arbeit durchgeführten Tropfversuchen wurde das Hypergolic Drop Test Setup, wie in Bild 3.2 dargestellt, im physikalisch-chemischen Labor unter einem Abzug aufgebaut. Generell möglich ist bei der Tropftestmethode das Einbringen eines Oxidatortropfens in eine definierte Menge vorgelegten Brennstoffs oder – umgekehrt – das Tropfen des Brennstoffs in den Oxidator. In den hier zugrundeliegenden Versuchen ist dabei folgende Vorgehensweise gewählt worden: Der Brennstoff wurde bei den Tests mittels einer Pipette in die Uhrglasschale vorgelegt; der Oxidator wurde hingegen mit einer Kunststoffspritze aufgezogen und oberhalb der Kammer in die Kanüle eingesetzt.

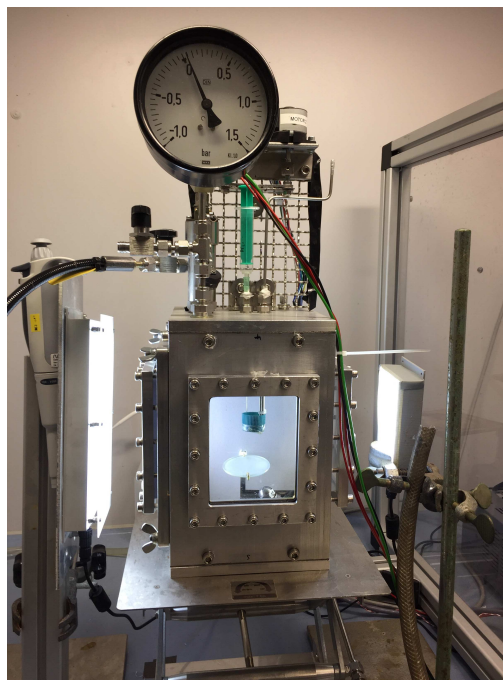


Bild 3.2: Das Hypergolic Drop Test Setup im physikalisch-chemischen Labor

Um den Einfluss des Umgebungsdrucks und Umgebungsgases auf den Zündverzug zu untersuchen, wurden diese beiden Parameter variiert. Hierfür wurde zum einen eine Vakuumpumpe an

einen dafür an der Rückseite der Kammer vorhandenen Anschluss angebracht. Zum anderen wurde an einen in der Kammerdecke befindlichen Zugang eine Gasflasche angeschlossen, sodass ein entsprechendes Umgebungsgas in die Kammer eingeleitet werden konnte.

Für die Tropftests unter verringertem Umgebungsdruck wurde im Zuge dieser Arbeit ein Tropfschutz in die Kammer integriert, der unterhalb der Kanüle positioniert wurde und den Oxidatortropfen während des Absenkens des Umgebungsdrucks am Auftreffen in der Uhrglasschale hinderte. Solch ein Tropfschutz war notwendig, da durch den verringerten Umgebungsdruck eine deutlich schnellere Tropfenbildung auftrat. Nach Erreichen des entsprechenden Umgebungsdrucks konnte der Tropfschutz von außerhalb der Kammer weggeschwenkt werden, sodass im Weiteren der Oxidatortropfen ungehindert in die mit Brennstoff gefüllte Uhrglasschale fallen konnte.

Zur optischen Bestimmung des Zündverzugs wurde vor dem Hypergolic Drop Test Setup eine Hochgeschwindigkeitskamera (FASTCAM SA-X2) der Firma *Photron* positioniert, die auf das Innere der Reaktionskammer gerichtet war. Während den Tropftests fertigte diese mit einer Bildrate von 3600 Bilder pro Sekunde und einer Belichtungszeit von $1/3613$ s hochaufgelöste Farbbilder an. Die Auflösung wurde zwischen 640×944 und 1024×712 variiert. Darüber hinaus wurde ein Objektiv mit einer Brennweite von 100 mm verwendet. Zur Ausleuchtung der Reaktionskammer dienten zwei LED-Flächenbeleuchtungen, die jeweils an den beiden seitlichen Fenstern der Kammer angebracht wurden. Für die Messung des Umgebungsdrucks wurde der Drucksensor PR3102 Protran der Marke *Althen* genutzt, der in der Kammerdecke montiert war. Darüber hinaus wurde zur Steuerung und Datenerfassung ein NI-System und *LabVIEW*-Programm verwendet.

3.2 Testmatrix

Die Tropftests wurden mit einer Treibstoffkombination aus 96,7%igem Wasserstoffperoxid und dem ionischen Liquid EMIM SCN durchgeführt. Im Rahmen der Arbeit werden zwei der stattgefundenen Testreihen näher betrachtet. Für die eine Testreihe wurden dem Brennstoff keine katalytischen Additive zugesetzt – im Folgenden als *reiner Brennstoff* bezeichnet. Bei der anderen Testreihe betrug hingegen die im Brennstoff gelöste Konzentration des katalytischen Additives CuSCN 5 Gew.-% – im Folgenden als *5%iger Brennstoff* bezeichnet.

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Tropftests erfolgten mit einer Kanüle, die eine Länge von 120 mm und einen Durchmesser von 1,1 mm aufwies. Dadurch ergaben sich Oxidatortropfen mit einem Volumen von $12,8 \pm 3,2$ μ l, die aus einer Höhe von etwa 60 mm in die mit Brennstoff gefüllte Uhrglasschale fielen. Die mithilfe einer *Eppendorf-Pipette* vorgelegte Brennstoffmenge betrug dabei 115 μ l.

Umgebungsdruck

Zur Untersuchung des Einflusses des Umgebungsdrucks auf den Zündverzug wurde im Rahmen der Tropftests der Umgebungsdruck schrittweise verringert. Im Einzelnen fanden die Versuche in Luft bei Umgebungsdrücken von 1 bar, 0,4 bar, 0,25 bar, 0,2 bar und 0,1 bar statt.

Umgebungsgas

Um zudem den Einfluss des Umgebungsgases auf den Zündverzug zu untersuchen, wurden über die Versuche in Luft hinausgehend zusätzliche Tropftests mit Argon als Umgebungsgas durchgeführt. Der Umgebungsdruck wurde dabei konstant bei 1 bar gehalten.

In der nachfolgenden Testmatrix sind die für die durchgeführten Tropftests relevanten Versuchsparameter zusammenfassend dargestellt:

Tabelle 3.1: Testmatrix der Tropfversuche

Oxidator	H ₂ O ₂ (96,7 %)				
Brennstoff	EMIM SCN		EMIM SCN + 5 % CuSCN		
Fallhöhe	Ca. 60 mm				
Umgebungsdruck	1 bar	0,4 bar	0,25 bar	0,2 bar	0,1 bar
Umgebungsgas	Luft		Argon		

3.3 Auswertungsprogramm

Bei der bisherigen Auswertung von Tropftests erfolgte die Bestimmung des Zündverzugs durch mühsames und zeitintensives Durchschauen von teilweise mehreren hundert Einzelbildern (*Frames*) der bei den Versuchen mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichneten Videosequenzen. Dabei musste manuell sowohl das Frame ermittelt werden, auf dem der Kontaktzeitpunkt zwischen dem Oxidatortropfen und dem Brennstoff zu sehen war, als auch das Frame, auf dem der Zündzeitpunkt abgebildet war. Wollte man darüber hinaus noch den mittleren Durchmesser oder die Aufprallgeschwindigkeit des Oxidatortropfens ermitteln, so bedeutete dies zusätzlichen erheblichen Arbeitsaufwand.

Daher wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit ein Auswertungsprogramm für die durchgeführten Tropftests mit der Software *MATLAB* geschrieben, das eine komfortablere und schnellere Versuchsauswertung als bisher ermöglicht. Der Zündverzug, der mittlere Tropfendurchmesser und die Aufprallgeschwindigkeit des Oxidatortropfens auf der Brennstoffoberfläche werden da-

bei innerhalb der in Bild 3.3 dargestellten sechs Programmabschnitte ermittelt. Im Folgenden soll die Vorgehensweise in diesen einzelnen Programmabschnitten vorgestellt werden.

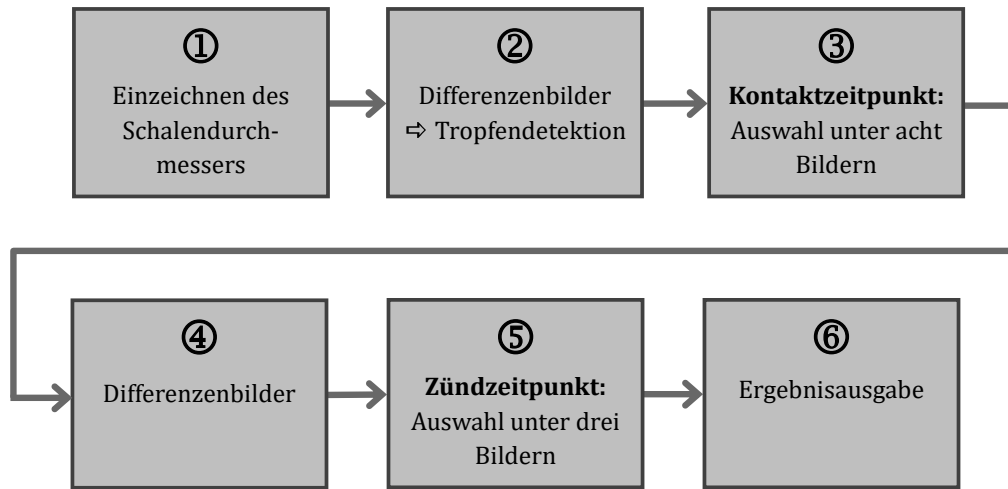


Bild 3.3: Der Programmablauf der Auswertungssoftware

Programmabschnitt ①

In Programmabschnitt ① erfolgt zunächst das Einlesen der Videosequenz des auszuwertenden Tropfversuchs. Anschließend ruft das Programm das erste Frame auf stellt dies dem Nutzer in einem separaten Fenster dar. Zugleich erscheint im *Command Window* von *MATLAB* nachfolgende Nutzeranweisung:

```
(1) Determination of the bowl diameter in pixels:
Mark points!
- First point: Left side of the bowl
- Second point: Right side of the bowl
Press Enter to continue!
```

Nachdem der Nutzer gemäß der Anweisung zunächst den äußersten linken, dann den äußersten rechten Punkt der im ersten Frame abgebildeten Uhrglasschale angeklickt hat, berechnet das Programm die Strecke zwischen diesen beiden markierten Punkten in Pixeln (Pixellänge) und gibt diese – wie Bild 3.4 zeigt – zu Kontrollzwecken graphisch im Frame aus.



Bild 3.4: Erstes Frame mit eingezeichnetem Schalendurchmesser

Da der Durchmesser der bei den Tropfversuchen verwendeten Uhrglasschale mit 50 mm bekannt ist, dient dieses Maß im weiteren Verlauf des Programms als Referenzlänge. Die Pixellänge, mit der *MATLAB* intern rechnet, lässt sich auf dieser Basis in anschauliche physikalische Längemaße umwandeln. Insbesondere für die spätere Bestimmung des mittleren Tropfendurchmessers und der Aufprallgeschwindigkeit des Tropfens wird eine solche Umrechnung benötigt.

Nachdem der Nutzer durch das Drücken der Entertaste seine Eingabe bestätigt hat, fährt das Programm mit dem zweiten Programmabschnitt fort.

Programmabschnitt ②

Um den Kontaktzeitpunkt zwischen dem Oxidator tropfen und dem in der Uhrglasschale vorgelegten Brennstoff zu ermitteln, muss zunächst eine Detektion des fallenden Tropfens erfolgen. Das Programm liest hierzu nacheinander die einzelnen Frames aus der Videosequenz aus und wandelt die Farbwerte der Pixel in Grauwerte um. Anschließend werden aus diesen Grauwertbildern sogenannte *Gradientenbilder* erzeugt, indem für jedes Pixel der Gradient – also die Änderung des Grauwerts – in y-Richtung bestimmt wird. Dadurch werden auf diesen Gradientenbildern Kanten von Objekten deutlich hervorgehoben, während gleichmäßig beschaffene Flächen konturlos dargestellt sind. Um nun dynamische Objekte, wie den fallenden Tropfen, von statischen Objekten, wie der Uhrglasschale, abgrenzen zu können, bestimmt das Programm im weiteren Verlauf für jedes Pixel die Differenz zwischen dessen Gradientenwert und dem Wert des entsprechenden Pixels auf dem vorangegangenen Bild. Dadurch entstehen sogenannte *Differenzbilder*, auf denen der Tropfen isoliert abgebildet ist. Bild 3.5 veranschaulicht den beschriebenen Prozess

beispielhaft anhand der beiden Bilder A und B. Für eine bessere Abgrenzung des Tropfens vom Hintergrund wurde bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Tropftests ein einfarbiger, weißer Hintergrund in das in Kapitel 3.1 vorgestellte Hypergolic Drop Test Setup integriert.

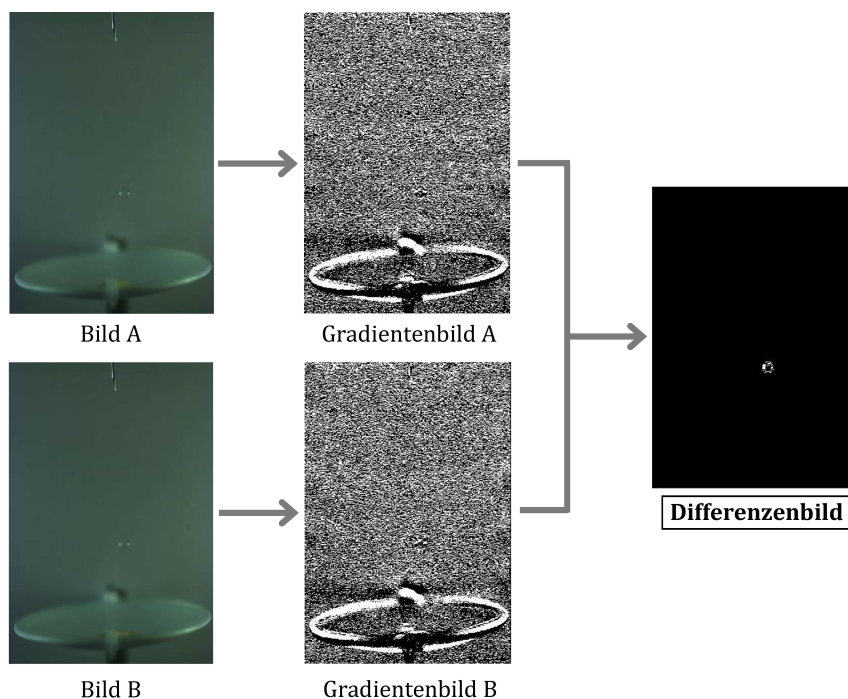


Bild 3.5: Prozess zur optischen Isolation des Tropfens

Auf die Differenzbilder wendet das Programm im weiteren Verlauf die Funktion *imfindcircles* an, die jedes dieser Bilder nach kreisförmigen Strukturen absucht und deren Durchmesser sowie die Koordinaten des Mittelpunkts ausgibt. Damit kann eine räumliche Detektion des Tropfens sowie eine Bestimmung dessen Durchmessers erfolgen. Zur optischen Überprüfung, ob die Tropfendetektion korrekt erfolgt, gibt das Programm – wie Bild 3.6 entnommen werden kann – die entsprechenden Frames mit eingezeichnetem Tropfenumfang und -mittelpunkt in einem separaten Fenster aus.

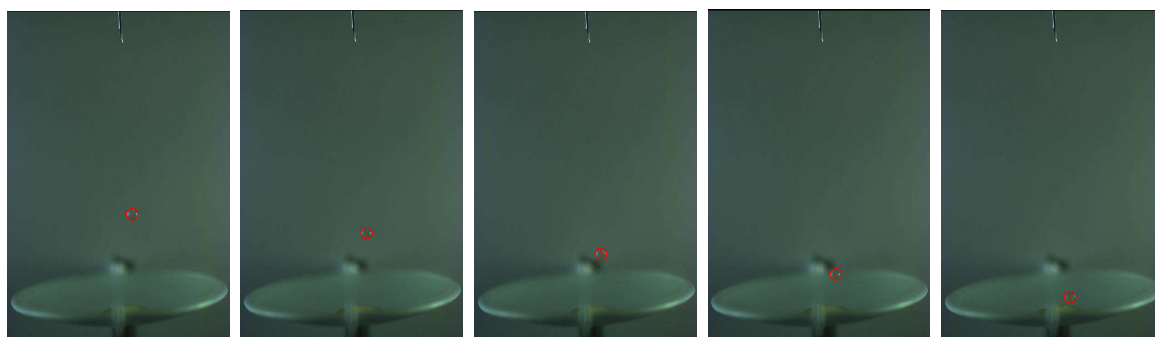


Bild 3.6: Detektion des fallenden Oxidatortropfens

Programmabschnitt ③

In dem Augenblick, in dem die *imfindcircles*-Funktion keinen Tropfen mehr detektieren kann, wird Programmabschnitt ② abgebrochen und das Programm gibt – in der in Bild 3.7 gezeigten Darstellung – diejenigen acht Frames aus, die dem Zeitpunkt des Abbruchs unmittelbar vorangegangen sind.

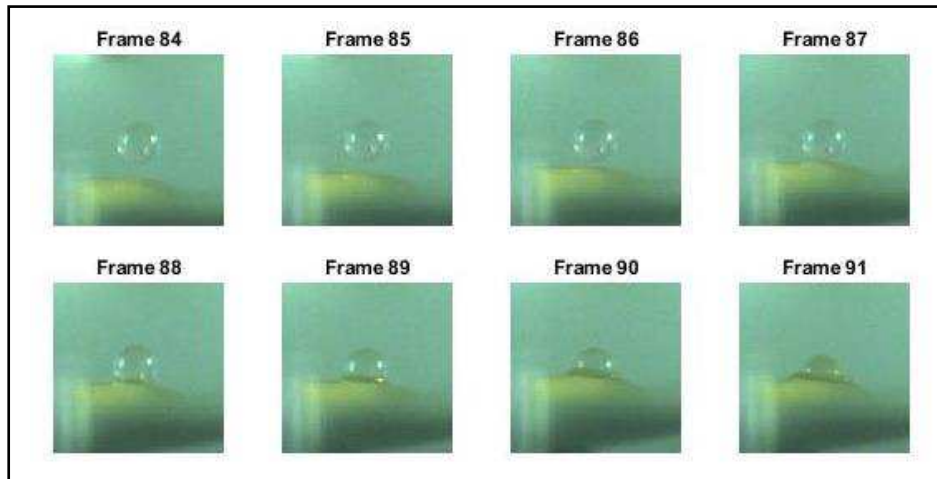


Bild 3.7: Bestimmung des Kontaktzeitpunkts aus einer Auswahl von acht Frames

Zudem erscheint im *Command Window* von *MATLAB* folgende Nutzeranweisung:

(2) Time of contact:

On which frame is the contact visible? (Press Enter to continue)

Der Nutzer gibt im Weiteren – gemäß der obigen Anweisung – die Nummer des Frames in das *Command Window* ein, auf dem er den Kontaktzeitpunkt zwischen dem Oxidator tropfen und der Brennstoffoberfläche erkennt (hier: Frame 88). Dabei wird eine Ablesegenauigkeit bis auf einen Frame vor oder nach dem tatsächlichen Kontaktzeitpunkt zugrunde gelegt, was bei der verwendeten Bildrate einer maximalen Abweichung von $\pm 0,278$ ms entspricht. Mit Drücken der Enter-Taste wird die Eingabe bestätigt und das Programm fährt mit dem vierten Programmabschnitt fort.

Programmabschnitt ④

Für die Bestimmung des Zündzeitpunkts liest das Programm zunächst die Frames nach dem Kontaktzeitpunkt aus und wandelt die Farbwerte der Pixel – ebenso, wie bereits in Programmabschnitt ② – in Grauwerte um. Anschließend bestimmt das Programm für jedes Pixel die Differenz zwischen dessen Grauwert und dem Wert des entsprechenden Pixels auf dem vorange-

gangenen Bild. Im daraus resultierenden Differenzenbild werden damit Helligkeitsveränderungen zwischen den Bildern ersichtlich. Einer Erstellung von Gradientenbildern als Zwischenschritt bedarf es hier – im Unterschied zu Programmabschnitt ② – nicht.

Programmabschnitt ⑤

Registriert das Programm auf den Differenzenbildern Helligkeitsänderungen, die oberhalb einer vordefinierten Grenze liegen, wird Programmabschnitt ④ abgebrochen. Dabei ist diese Helligkeitsgrenze so gewählt, dass nur die lichtintensive Zündung detektiert wird und lichtschwächere Veränderungen – wie zum Beispiel die Bildung von Dampf – unberücksichtigt bleiben. In einem separaten Fenster werden vom Programm – in der in Bild 3.8 gezeigten Darstellung – diejenigen drei Frames ausgegeben, die dem Zeitpunkt des Abbruchs unmittelbar vorangegangen sind.

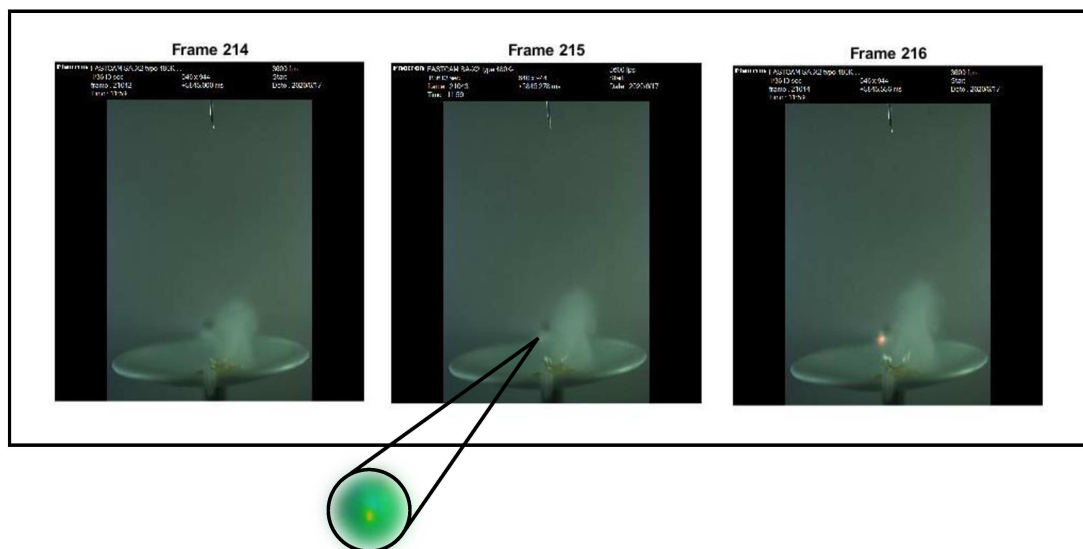


Bild 3.8: Bestimmung des Zündzeitpunkts aus einer Auswahl von drei Frames

Zeitgleich wird im *Command Window* von *MATLAB* nachstehende Nutzeranweisung angezeigt:

(3) Time of ignition:

On which frame is the ignition visible? (Press Enter to continue)

Der Nutzer gibt – analog zu Programmabschnitt ③ – die Nummer des Frames in das *Command Window* ein, auf dem dieser den Zündzeitpunkt erkennt (hier: Frame 215) und bestätigt anschließend seine Eingabe durch das Drücken der Enter-Taste. Wie bereits bei der Bestimmung des Kontaktzeitpunkts wird auch hier von einer Ablesegenauigkeit von einem Frame und damit $\pm 0,278$ ms ausgegangen.

Bei der Erstellung dieses Auswertungsprogramms wurde zunächst eine vollautomatische Erkennung des Kontakt- und Zündzeitpunkts durch das Programm angestrebt. Im weiteren Erstellungsprozess wurde jedoch festgestellt, dass dabei die Bestimmungsgenauigkeit dieser beiden Punkte erheblich geringer war als bei der in Programmabschnitt ③ und ⑤ dargestellten halbautomatischen Vorgehensweise, sodass diese als vorzugswürdig erachtet wurde.

Programmabschnitt ⑥

Im abschließenden Programmabschnitt ⑥ erfolgt unter Verwendung der in Programmabschnitt ① bis ⑤ ermittelten Größen die Berechnung des Zündverzugs, des mittleren Tropfendurchmessers, sowie der Aufprallgeschwindigkeit des Tropfens.

Zündverzug:

Um den Zündverzug zu bestimmen, wird die Anzahl der Frames zwischen dem in Programmabschnitt ③ ermittelten Kontaktzeitpunkt und dem in Programmabschnitt ⑤ festgestellten Zündzeitpunkt berechnet. Unter Zuhilfenahme der bei den durchgeführten Tropftests verwendeten Bildrate, lässt sich anschließend diese Anzahl an Frames in den Zündverzug umrechnen.

Mittlerer Tropfendurchmesser:

In Programmabschnitt ② wurde bereits mithilfe der Funktion *imfindcircles* der mittlere Tropfendurchmesser bestimmt. Da *MATLAB* jedoch üblicherweise Längen in Pixeln ausgibt, ist darüber hinaus noch die in Programmabschnitt ① erläuterte Umrechnung in ein anschauliches physikalisches Längenmaß erforderlich.

Aufprallgeschwindigkeit des Tropfens:

Für die Berechnung der Aufprallgeschwindigkeit des Tropfens auf der Brennstoffoberfläche wird zunächst die Position des Tropfens im Kontaktzeitpunkt sowie die Position neun Frames zuvor aus Programmausschnitt ② ermittelt. Anschließend wird die Strecke zwischen diesen beiden Punkten berechnet. Unter Berücksichtigung der bei den Tropftests verwendeten Bildrate lässt sich zusätzlich die Zeit zwischen den neun Frames bestimmen und damit auf die Geschwindigkeit des Tropfens folgern. Das Zeitfenster von neun Frames als Grundlage der Berechnung entspricht 2,5 ms. Dadurch wird gewährleistet, dass nur der letzte Abschnitt der Fallstrecke mit den dort erreichten Geschwindigkeiten der Berechnung zugrunde liegt.

Nach der Ermittlung dieser Parameter werden diese abschließend im *Command Window* für den Nutzer ausgegeben. Zeitgleich erfolgt eine Speicherung der Größen als *MATLAB*-File im entsprechenden Ordner.

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Umgebungsdruck

Nachfolgend sollen die Ergebnisse der Tropftests, die unter schrittweise verringertem Umgebungsdruck durchgeführt wurden, vorgestellt werden. Hierbei erfolgt insbesondere eine Betrachtung des Einflusses des Umgebungsdrucks auf den Zündverzug.

1 bar

Aus der nachstehenden Tabelle können die durchschnittlichen Zündverzüge entnommen werden, die bei den Tropftests unter 1 bar Umgebungsdruck jeweils für den reinen und 5%igen Brennstoff ermittelt wurden:

Tabelle 3.2: Durchschnittliche Zündverzüge bei einem Umgebungsdruck von 1 bar

	0 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	40	8
Ø Zündverzug	25,24 ms	13,58 ms
Standardabweichung	2,63 ms	1,66 ms

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, ist der durchschnittliche Zündverzug des reinen Brennstoffs beinahe doppelt so hoch, wie der des 5%igen Brennstoffs. Dies liegt darin begründet, dass katalytische Additive die Aktivierungsenergie der bei einem hypergolen Zündprozess ablaufenden chemischen Reaktionen herabsetzen. Je niedriger diese Aktivierungsenergie ist, desto schneller laufen diese Reaktionen ab, wodurch eine schnellere Wärmefreisetzung in der Reaktionszone eintritt. Folglich erreicht der 5%ige Brennstoff aufgrund seiner Beimischung an derartigen katalytischen Additiven die für eine Zündung erforderliche Selbstentzündungstemperatur früher, als dies beim reinen Brennstoff der Fall ist. Für den 5%igen Brennstoff resultiert dadurch der aus den Ergebnissen ersichtliche, erheblich geringere Zündverzug.

Zusätzlich sollte im Rahmen der Tropftests unter 1 bar Umgebungsdruck untersucht werden, ob und inwieweit es von Einfluss auf den Zündverzug ist, wenn der reine Brennstoff zuvor über eine längere Zeit nicht verschlossen, sondern an der Luft gelagert wurde. Daher wurden Versuche mit einem Brennstoff durchgeführt, der in den vorangegangenen zehn Monaten Kontakt mit Luft hatte. Diese Tropftests zeigten, dass hierbei gegenüber einem Brennstoff, der – wie üblich – in einer verschlossenen Flasche gelagert wird, keine Veränderung des Zündverzugs festzustellen ist.

0,4 bar

Tabelle 3.3: Durchschnittliche Zündverzögerungen bei einem Umgebungsdruck von 0,4 bar

	0 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	6	6
Ø Zündverzögerung	32,18 ms	12,31 ms
Standardabweichung	1,80 ms	0,60 ms

Aus Tabelle 3.3 kann entnommen werden, dass aus der Verringerung des Umgebungsdrucks für den reinen Brennstoff – im Vergleich zu den Tropftests unter 1 bar Umgebungsdruck – eine Erhöhung des Zündverzugs um beinahe 30 % resultiert. Nach der Theorie von Semenov, die in Kapitel 2.2.2 vorgestellt wurde, beruht dieses Anwachsen des Zündverzugs auf einer verringerten Wärmeproduktion in der Reaktionszone als Konsequenz der Druckabsenkung. Durch diese verminderte Wärmefreisetzung vergeht mehr Zeit, bis die Selbstentzündungstemperatur des Brennstoffs erreicht wird. Bei dem 5%igen Brennstoff ist hingegen ein solches Anwachsen des Zündverzugs nicht ersichtlich. Unter Berücksichtigung der in der Tabelle aufgeführten Standardabweichungen kann angenommen werden, dass der Zündverzug des 5%igen Brennstoffs durch die Druckverringerung unverändert bleibt. Demnach muss der Einfluss des Umgebungsdrucks offensichtlich davon abhängig sein, ob der Brennstoff katalytische Additive beinhaltet oder nicht.

0,25 bar

Hinsichtlich der Anzahl der durchgeführten Versuche ist nachfolgend zu beachten, dass in der Reaktionskammer zum ersten Mal Tests unter solchen niedrigen Drücken durchgeführt wurden. Um den Verlust der Kammer nicht zu riskieren, erfolgten deshalb nur wenige Versuche bei ganz niedrigen Drücken.

Tabelle 3.4: Durchschnittliche Zündverzögerungen bei einem Umgebungsdruck von 0,25 bar

	0 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	2	1
Ø Zündverzögerung	48,47 ms	14,17 ms
Standardabweichung	—	—

Das bei einem Umgebungsdruck von 0,4 bar beobachtete unterschiedliche Verhalten des reinen und des 5%igen Brennstoffs kann auch bei einer erneuten Druckverringerung beobachtet werden, wobei nunmehr aber bei beiden Brennstoffen eine Erhöhung des Zündverzugs erfolgt, wenn auch in unterschiedlichem Maße. So kann der Tabelle 3.4 entnommen werden, dass der durchschnittliche Zündverzug des reinen Brennstoffs – im Vergleich zum Zündverzug unter 0,4 bar Umgebungsdruck – um etwa 50 % steigt, wohingegen beim 5%igen Brennstoff keine wesentliche Veränderung festzustellen ist.

0,2 bar

Tabelle 3.5: Durchschnittliche Zündverzüge bei einem Umgebungsdruck von 0,2 bar

	0 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	1	1
Ø Zündverzug	63,61 ms	15,00 ms
Standardabweichung	—	—

Obwohl nur eine geringe Verringerung des Umgebungsdrucks um 0,05 bar erfolgte, zeigt sich bei diesen Versuchen in Bezug auf den reinen Brennstoff tendenziell eine erneute deutliche Erhöhung des Zündverzugs. Beim 5%igen Brennstoff kommt es hingegen nur zu einem leichten Anwachsen. Damit konnte die bei den vorangegangenen Druckverringerungen beobachtete ungleichmäßige Erhöhung des Zündverzugs für den reinen und 5%igen Brennstoff erneut bestätigt werden.

0,1 bar

Tabelle 3.6: Durchschnittliche Zündverzüge bei einem Umgebungsdruck von 0,1 bar

	0 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	1	3
Ø Zündverzug	—	20,83 ms
Standardabweichung	—	1,21 ms

Bei den unter 0,1 bar Umgebungsdruck durchgeführten Tropftests fand für den reinen Brennstoff keine Zündung statt. Der Umgebungsdruck muss daher unterhalb der Zündgrenze – also dem

Umgebungsdruck, unterhalb dessen keine Zündung mehr stattfinden kann – liegen. Nach der Theorie von Semenov (vgl. Kapitel 2.2.2) kann unterhalb dieser Zündgrenze die Temperatur in der Reaktionszone des Brennstoffs die Selbstentzündungstemperatur aufgrund des niedrigen Druckes nicht mehr erreichen, wodurch eine Zündung ausbleibt. Durch die durchgeführten Tropftests kann daher die Zündgrenze des reinen Brennstoffs auf einen Druckbereich zwischen 0,2 und 0,1 bar eingeschränkt werden.

Übersicht

Zur Übersicht sind die Zündverzögerungen der durchgeführten Tropftests im Anschluss zusammenfassend in einem Diagramm dargestellt. Zudem soll eine empirische Korrelationsfunktion vorgestellt werden, anhand derer eine Bewertung der Testergebnisse erfolgt.

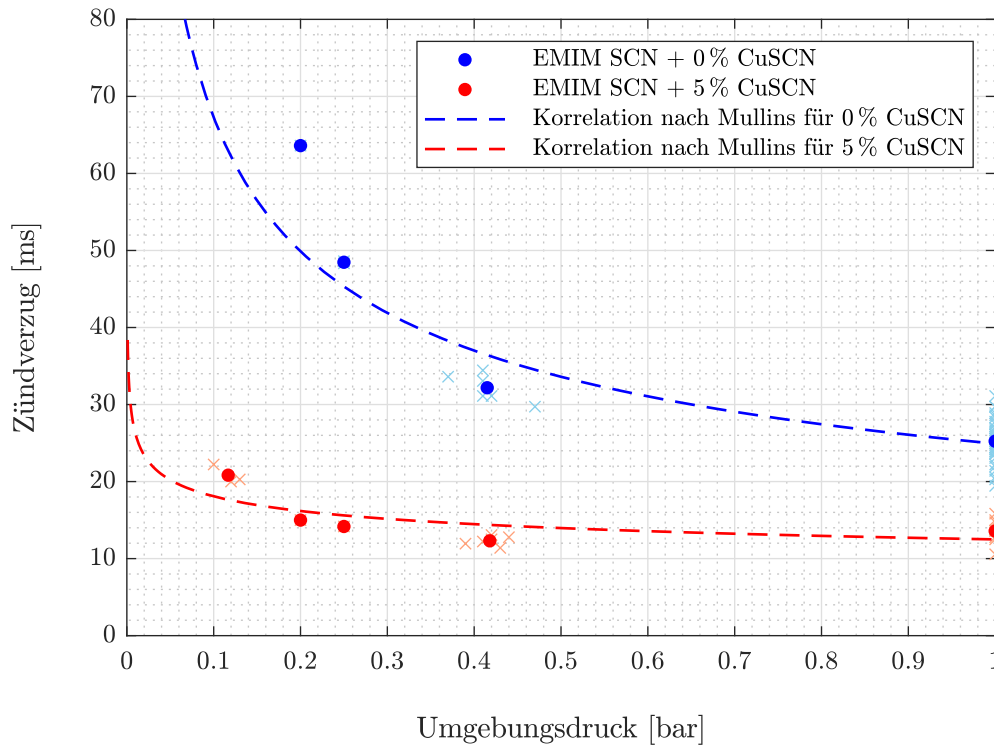


Bild 3.9: Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse

In den 1950er-Jahren fand B. P. Mullins während Zündversuchen in Luftatmosphäre einen empirischen Ansatz, um den Zündverzug in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks zu bestimmen [35]. Diese sogenannte *Korrelation nach Mullins* lautet:

$$\tau = \frac{C}{p^m} \quad (3.1)$$

mit τ = Zündverzug,
 p = Umgebungsdruck,
 C = Konstante,
 m = Druckexponent.

Die Konstante C und der Druckexponent m sind hierbei jeweils abhängig von der Treibstoffkombination und müssen daher für jede Kombination eigenständig neu bestimmt werden. Die Korrelationsfunktion kann durch Anwendung der Logarithmusgesetze leicht in eine lineare Gleichung umgeschrieben werden:

$$\log(\tau) = \log(C) - m \cdot \log(p) \quad (3.2)$$

Um die unbekannten Größen C und m zu bestimmen, kann nun unter Verwendung der Ergebnisse der durchgeführten Injektionstests eine *lineare Regression* durchgeführt werden.

Für den reinen Brennstoff kann dadurch die nachfolgende Korrelation nach Mullins ermittelt werden:

$$\tau = \frac{24,9230}{p^{0,4312}} \quad R^2 = 0,7354 \quad (3.3)$$

Bei dem 5%igen Brennstoff kann hingegen die nachstehende Korrelation gefunden werden:

$$\tau = \frac{12,4940}{p^{0,1605}} \quad R^2 = 0,4192 \quad (3.4)$$

Wie aus den beiden angegebenen Bestimmtheitsmaßen R^2 , einem Gütemaß der linearen Regression, ersichtlich wird, stimmen die Ergebnisse der durchgeführten Tropftests nur mäßig mit der Korrelation nach Mullins überein.

Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die empirische Korrelation im Rahmen von Sprühversuchen gefunden wurde und sich aufgrund der unterschiedlichen Vorgehensweisen beim Versuchsablauf nicht ohne Weiteres auch auf Tropftests übertragen lässt [35]. Zu beachten ist darüber hinaus, dass bei den niedrigen Drücken insgesamt nur wenige Versuche durchgeführt worden sind, weshalb die gefundenen Werte nur eine begrenzte Aussagekraft haben und lediglich eine Tendenz erkennen lassen.

Zusätzlich zum Zündverzug wurden im Rahmen der Auswertung der Versuche durch das in Kapitel 3.3 vorgestellte Programm der mittlere Tropfendurchmesser und die Geschwindigkeit, mit welcher der Tropfen auf den vorgelegten Brennstoff auftrifft, bestimmt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass eine Veränderung des Umgebungsdrucks keinen nennenswerten Einfluss auf den Durchmesser und die Aufprallgeschwindigkeit des Tropfens hat.

3.4.2 Umgebungsgas

Um den Einfluss des Umgebungsgases und des Luftsauerstoffs auf den Zündverzug zu untersuchen, wurden zu den bereits in Luft durchgeführten Tropftests weitere Versuche mit Argon als Umgebungsgas durchgeführt. Der Umgebungsdruck wurde dabei konstant bei 1 bar gehalten. Die bei diesen Tropftests ermittelten Zündverzögerungen sind untenstehender Tabelle 3.7 zu entnehmen.

Tabelle 3.7: Durchschnittliche Zündverzögerungen für die Umgebungsgase Luft und Argon (1 bar)

	Luft (0 % CuSCN)	Argon (0 % CuSCN)	Luft (5 % CuSCN)	Argon (5 % CuSCN)
Testanzahl	40	5	8	6
Ø Zündverzug	25,24 ms	26,11 ms	13,58 ms	11,53 ms
Standardabweichung	2,63 ms	1,55 ms	1,66 ms	0,72 ms

Wie Tabelle 3.7 unter Berücksichtigung der angegebenen Standardabweichungen zu entnehmen ist, werden für beide Umgebungsgase sowohl für den reinen als auch für den 5%igen Brennstoff nahezu gleiche Zündverzögerungen erzielt. Nach der Theorie von Semenov (vgl. Kapitel 2.2.2) besteht ein Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit des Umgebungsgases und dem Zündverzug: Je höher die Wärmeleitfähigkeit des Umgebungsgases ist, desto mehr Wärme kann aus der Reaktionszone abgeleitet werden. Dadurch benötigt es mehr Zeit, um die für eine Zündung erforderliche Selbstentzündungstemperatur zu erreichen. Der Zündverzug nimmt in der Folge zu. Für die Gase Luft und Argon können die Wärmeleitfähigkeiten der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 3.8: Wärmeleitfähigkeit der Gase Luft und Argon

	Luft [36]	Argon [36]
Wärmeleitfähigkeit λ (bei 300 K)	0,0262 $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$	0,0179 $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$

Aus Tabelle 3.8 wird ersichtlich, dass die Wärmeleitfähigkeiten von Luft und Argon in vergleichbarer Größenordnung liegen. Wie oben erläutert, müssten daraus – der Theorie von Semenov zufolge – auch ähnliche Zündverzögerungen in den beiden Umgebungsgasen resultieren. Dies konnte durch die Tropfversuche bestätigt werden.

Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse aus Tabelle 3.7, dass der in der Luft vorhandene Sauerstoff keinen relevanten Einfluss auf den Zündverzug hat. Tropftests zur Untersuchung des Zündverzugs können daher in Luft durchgeführt werden und müssen nicht in einer mit einem Inertgas gefüllten Versuchskammer erfolgen.

4 Injektionstests

Um den Einfluss von Umgebungsdruck und Umgebungsgas auf den Zündverzug unter strömenden Bedingungen zu untersuchen, wurden im Zuge der vorliegenden Arbeit – zusätzlich zu den bereits vorgestellten Tropfversuchen – Injektionstests in der Vakuumkammer des Prüfstands M11.2 durchgeführt. Im nachfolgenden Kapitel soll zunächst das hierfür verwendete *Hypergolic Ignition Test Setup (HIT)* vorgestellt werden. Der zweite Teil des Kapitels erläutert die für die Injektionstests relevanten Versuchsparameter anhand einer Testmatrix. Im abschließenden Teil werden die erlangten Testergebnisse vorgestellt. Hierbei erfolgt auch eine Bewertung der Ergebnisse mittels der *Korrelation nach Mullins*.

4.1 Hypergolic Ignition Test Setup

Das *Hypergolic Ignition Test Setup (HIT)* ist ein Versuchsaufbau, mit dem hypergole Zündungen unter strömenden Bedingungen untersucht werden können. Der bereits bestehende Aufbau wurde bisher bei einer Vielzahl an Zündversuchen unter atmosphärischen Bedingungen verwendet. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde der Versuchsaufbau derart neugestaltet, dass dieser – wie in Bild 4.1 ersichtlich – in die Vakuumkammer des Prüfstands M11.2 integriert werden konnte. Dadurch war es möglich, Tests bei variablem Umgebungsdruck zwischen 0 und 1 bar sowie bei unterschiedlichen Umgebungsgasen durchzuführen. Hierbei musste sowohl auf eine möglichst kompakte Bauweise geachtet werden als auch eine Berücksichtigung der Vakuumbedingungen erfolgen.

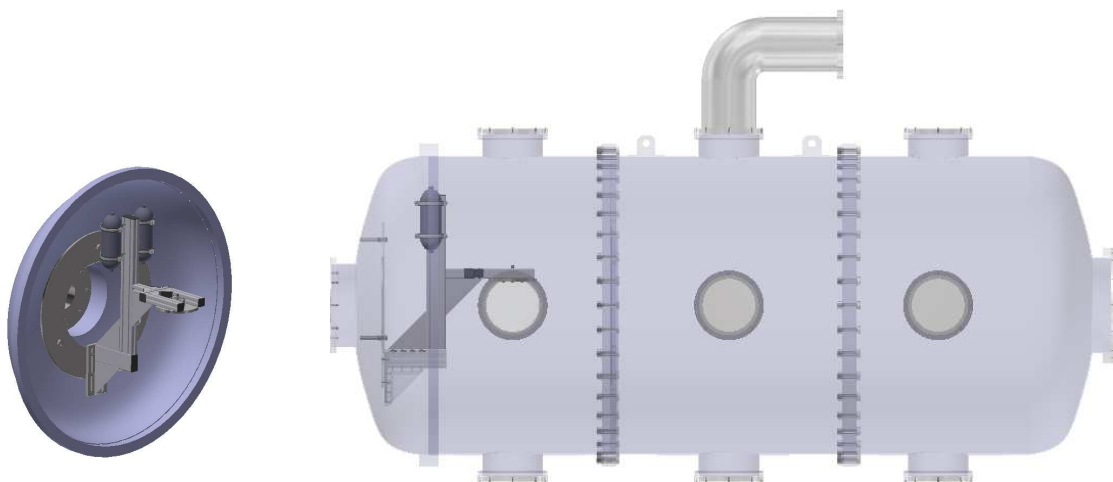


Bild 4.1: CAD-Modell des in der Vakuumkammer eingebauten Hypergolic Ignition Test Setup

Für das neu aufgebaute Hypergolic Ignition Test Setup dienten Aluminiumprofile der Firma *Item* als Grundstruktur, die am auffahrbaren Deckel der Vakuumkammer befestigt wurde. Wie Bild 4.2 zu entnehmen ist, war Hauptbestandteil dieses Aufbaus ein Ausleger, an dem ein Flansch angebracht wurde, der der Aufnahme des Injektors diente. Bei der Konstruktion dieses Auslegers musste insbesondere darauf geachtet werden, dass für die spätere Bestimmung des Zündverzugs der Injektor durch ein seitlich in der Vakuumkammer vorhandenes Fenster optisch gut zugänglich war. Die Länge des Auslegers wurde daher so gewählt, dass sich bei geschlossener Vakuumkammer der Flansch mit dem darin integrierten Injektor horizontal genau mittig im Fenster befand (vgl. Bild 4.1).



Bild 4.2: Das Hypergolic Ignition Test Setup, montiert am geöffneten Vakuumkammer-Deckel

Die für diese Arbeit erfolgten Injektionstests wurden mit einem bereits vorhandenen *2-auf-1-Prallinjektor* durchgeführt, bei dem zwei Oxidatorstrahlen und ein Brennstoffstrahl unter einem Einspritzwinkel von 30° aufeinandertreffen. Dadurch kommt es zur Zerstäubung und Vermischung der beiden Treibstoffkomponenten. Der Durchmesser der beiden Oxidatorbohrungen betrug bei diesem Injektor 0,8 mm; derjenige der Brennstoffbohrung 0,5 mm. 2-auf-1-Prallinjektoren eignen sich aufgrund der optischen Zugänglichkeit der Treibstoffstrahlen besonders für eine Bestimmung des Zündverzugs. Eine Schnittdarstellung des verwendeten Injektors kann Bild 4.3 entnommen werden:

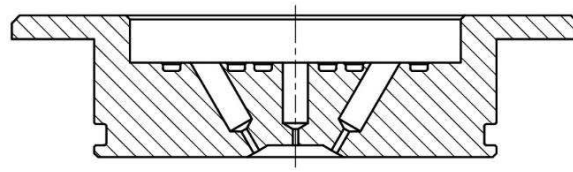


Bild 4.3: Schnittzeichnung des verwendeten 2-auf-1-Prallinjektors

In Bild 4.4 ist der Fluidplan des Hypergolic Ignition Test Setup dargestellt. Dieser lässt sich in eine nahezu parallel aufgebaute Oxidator- und Brennstoffseite einteilen. Die Bedruckung der beiden Treibstofftanks erfolgt mittels Stickstoffs (grüne Leitungen). Dieser wird vom Versorgungssystem des Prüfstands bereitgestellt und – bevor er in den Treibstofftank gelangt – zunächst durch einen Edelstahlfilter (F-O bzw. F-F) geleitet. Die Treibstofftanks (TNK-O bzw. TNK-F) selbst bestehen aus Edelstahl 316L und haben ein Fassungsvermögen von 500 ml auf der Oxidatorseite und 1000 ml auf der Brennstoffseite. Für die Druckentlastung nach den Versuchen verfügt jeder dieser Tanks über ein elektropneumatisch gesteuertes 2/2-Wege-Ventil (RV-O bzw. RV-F). Da hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid – wie bereits in Kapitel 2.1.1 erläutert – einer exothermen Zersetzungsreaktion unterliegt, bei der große Mengen an Gas entstehen können, befinden sich auf der Oxidatorseite zusätzlich noch ein Rückschlagventil (CV-O) zum Schutz des prüfstandseitigen Stickstoffversorgungssystems, sowie ein Überdruckventil (RL-O), das den Oxidatortank vor einer Überlastung schützen soll. Zur Messung des Tankdrucks sind jeweils oberhalb der beiden Treibstofftanks Drucksensoren (P-TNK-O bzw. P-TNK-F) des Typs Measurement P913-G003 angebracht. Die Temperatur im Tank wird hingegen mit Temperatursensoren (T-TNK-O bzw. T-TNK-F) des Typs K unmittelbar unterhalb der Treibstofftanks gemessen. Damit die Treibstoffkomponenten in den Injektor gelangen können, muss sowohl auf der Oxidatorseite (blaue Treibstoffleitungen) als auch auf der Brennstoffseite (rote Treibstoffleitungen) jeweils ein elektromagnetisch gesteuertes 2/2-Wege-Ventil (EV-FDL-O bzw. EV-FDL-F) geöffnet werden. Zur Ermittlung der Drücke und Temperaturen, unter denen die Treibstoffkomponenten injiziert werden, befinden sich unmittelbar vor dem Injektor jeweils ein Druck- (P-FDL-O bzw. P-FDL-F) und Temperatursensor (T-FDL-O bzw. T-FDL-F). Nach jedem durchgeführten Injektionsversuch erfolgen vom Brennraum ausgehend eine Spülung der Injektor-Oberfläche mittels destilliertem Wasser sowie eine anschließende Trocknung durch Stickstoff. Die hierfür notwendige Wasser- und Stickstoffversorgung wird durch zwei elektrische Ventile (EV-W bzw. EV-N) gesteuert.

Da die bereits erwähnte Zersetzung von Wasserstoffperoxid stark durch die Materialkompatibilität beeinflusst wird, wurde für die Rohrleitungen und Verschraubungen ausschließlich Edelstahl 316L verwendet. Um die Zersetzungsrate von Wasserstoffperoxid weiter zu verringern, wurde zudem die Oxidatorseite im physikalisch-chemischen Labor des Prüfstands M11 einem Passivierungsvorgang unterzogen.

Das Befüllen der Tanks mit den Treibstoffkomponenten erfolgte bei geöffneter Deckel der Vakuumkammer. Hierfür mussten zunächst die Handventile (HV-TNK-O bzw. HV-TNK-F) geöffnet werden, um anschließend das Wasserstoffperoxid unter Verwendung einer Schlauchpumpe und das ionische Liquid mittels einer Spritze in die Treibstofftanks zu befördern. Für einen Versuchstag wurden ca. 50 ml ionisches Liquid und 300 H_2O_2 verwendet. Bei den Betankungsvorgängen musste eine persönliche Schutzausrüstung, bestehend aus einem säurebeständigen Schutzanzug, einem Gesichtsschild, einer Schutzbrille, Gummistiefeln und Handschuhen getragen werden.



Bild 4.4: Fluidplan des Hypergolic Ignition Test Setup am M11.2

Zur optischen Messung des Zündverzugs wurde bei den durchgeführten Injektionstests eine Hochgeschwindigkeitskamera (FASTCAM SA-X2) der Firma Photron verwendet, die hochauflösende Farbaufnahmen anfertigen kann. Diese Kamera wurde – wie Bild 4.5 zeigt (Position ①) – so an der Vakuumkammer positioniert, dass diese durch ein seitlich vorhandenes Fenster direkt auf den Injektor gerichtet war. Die Injektionsversuche wurden mit einer Bildrate von 10.000 Bildern pro Sekunde und einer Belichtungszeit von $1/160.000\text{ s}$ aufgezeichnet. Die Auflösung lag dabei bei 640×1024 Pixel. Zudem wurde ein Objektiv mit einer Brennweite von 100 mm verwendet. Als Hintergrundbeleuchtung wurde am gegenüberliegenden Fenster der Vakuumkammer von außen eine LED-Flächenbeleuchtung angebracht.

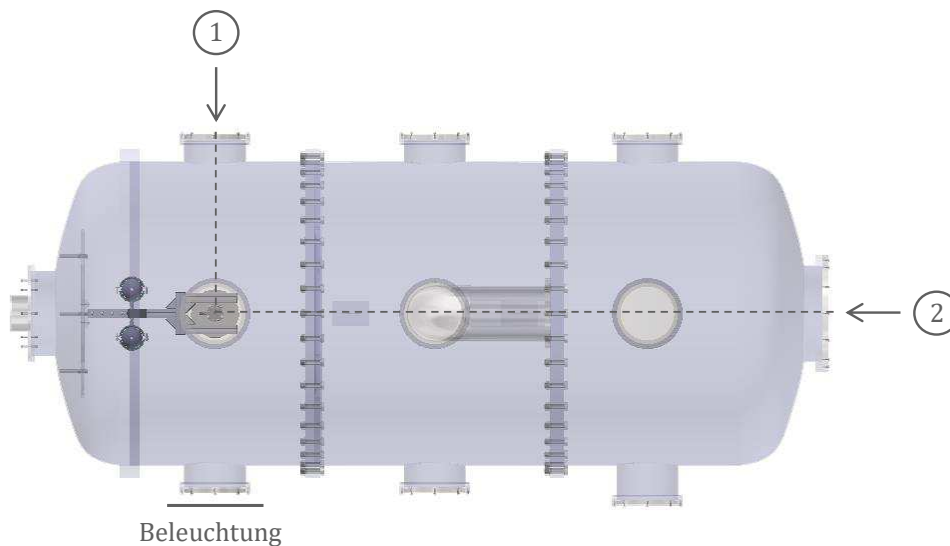


Bild 4.5: Kamerapositionen an der Vakuumkammer (Draufsicht)

Darüber hinaus wurde eine zweite, herkömmliche Kamera mit einer Bildrate von 100 Bildern pro Sekunde verwendet. Diese wurde – wie Bild 4.5 entnommen werden kann (Position ②) – am hinteren Fenster der Vakuumkammer positioniert, sodass diese durch die gesamte Kammer auf den Versuchsaufbau gerichtet war. Diese diente zur Dokumentation des Versuchsablaufs und wurde nicht zur optischen Messung des Zündverzugs verwendet.

4.2 Testmatrix

Für die Durchführung der Injektionstests wurde eine Treibstoffkombination aus 96,4%igem Wasserstoffperoxid als Oxidator und dem ionischen Liquid EMIM SCN als Brennstoff verwendet. Dabei betrug die im Brennstoff gelöste Konzentration des katalytischen Additivs CuSCN bei der einen Testreihe 1 Gew.-% – im Folgenden als *1%iger Brennstoff* bezeichnet – und bei der anderen Testreihe 5 Gew.-% – im Folgenden als *5%iger Brennstoff* bezeichnet. Die Dauer der Ventilöffnung zur Einspritzung der beiden Treibstoffkomponenten variierte zwischen 150 und 200 ms. Die

Injektionssequenz wurde dabei so gewählt, dass der Oxidator 20 ms vor dem Brennstoff in den Brennraum eingespritzt wurde. Aufgrund dieses Zeitversatzes konnte das Zusammentreffen des Brennstoffstrahls mit den beiden Oxidatorstrahlen optisch gut bestimmt werden. Mit diesem Zeitversatz konnte gewährleistet werden, feststellen sich das Zusammentreffen

Das Mischungsverhältnis von Oxidator zu Brennstoff betrug für die Injektionstest 4,4. Dieses Verhältnis ergab bei einer Berechnung mit dem Programm *Chemical Equilibrium with Applications (CEA)* der NASA – unter der Annahme chemischen Gleichgewichts – den maximalen spezifischen Impuls für die verwendete Treibstoffkombination [37].

Umgebungsdruck

Um den Einfluss des Umgebungsdrucks auf den Zündverzug zu untersuchen, wurden Injektionstests durchgeführt, bei denen der Umgebungsdruck schrittweise verringert wurde. Diese Versuche fanden in Luft und bei Umgebungsdrücken von 1 bar, 0,5 bar, 0,1 bar, 0,05 bar und 0,025 bar statt.

Umgebungsgas

Für die Untersuchung des Einflusses des Umgebungsgases auf den Zündverzug wurden zusätzlich zu den Injektionstests unter Luftatmosphäre weitere Versuche mit Stickstoff als Umgebungsgas durchgeführt. Der Umgebungsdruck wurde dabei konstant bei 1 bar gehalten.

Die nachfolgende Testmatrix fasst die für die Injektionstests relevanten Versuchsparameter zusammen:

Tabelle 4.1: Testmatrix der Injektionsversuche

Oxidator	H ₂ O ₂ (96,4 %)				
Brennstoff	EMIM SCN + 1 % CuSCN		EMIM SCN + 5 % CuSCN		
Mischungsverhältnis	4,4				
Umgebungsdruck	1 bar	0,5 bar	0,1 bar	0,05 bar	0,025 bar
Umgebungsgas	Luft		Stickstoff		

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Umgebungsdruck

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der unter schrittweise verringertem Umgebungsdruck durchgeführten Injektionstests vorgestellt werden. Dabei soll neben den Auswirkungen des Umgebungsdrucks auf den Zündverzögerung auch dessen Einfluss auf die Flammenentwicklung betrachtet werden.

1 bar

Für die Injektionstest bei einem Umgebungsdruck von 1 bar, wurde der Druck im Oxidatortank auf 4,5 bar und im Brennstofftank auf 4,1 bar eingestellt. Unter der Annahme stationärer Bedingungen wäre für diese Vordrücke von Injektionsgeschwindigkeiten von etwa $14,3 \text{ m/s}$ für den Oxidator und $16,7 \text{ m/s}$ für den Brennstoff auszugehen. Betrachtet man jedoch die beispielhaften Druckverläufe in Bild 4.6, wird ersichtlich, dass die Zündung (Z) im transienten Bereich – also in der Phase, in der sich der Druck in den Treibstoffleitungen noch aufbaut – stattfindet. Daher sind die während des Zündvorgangs tatsächlich auftretenden Injektionsgeschwindigkeiten geringer anzunehmen.

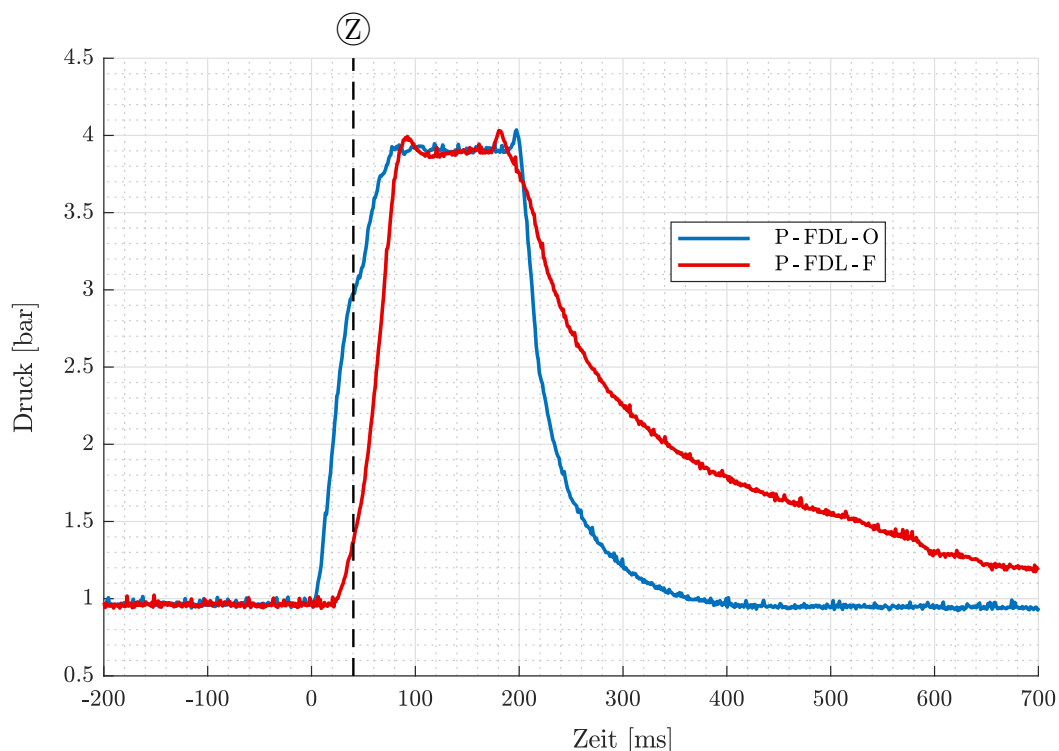


Bild 4.6: Druckverläufe in den Treibstoffleitungen während eines Injektionstests

Die Temperaturen in den Treibstofftanks lagen während den Tests zwischen 21 und 27 °C und stiegen mit jedem durchgeführten Test witterungsbedingt leicht an.

Die optische Bestimmung des Zündverzugs erfolgte bei den hier durchgeführten Untersuchungen entsprechend der Darstellung in Bild 4.7 in folgender Vorgehensweise: Nachdem der Oxidator zunächst allein injiziert wird (Bild 4.7a), tritt in kurzem zeitlichem Versatz von 20 ms der Brennstoffstrahl hinzu. Als zeitlicher Anfangspunkt des Zündverzugs wird der erstmalige Kontakt zwischen Oxidator und Brennstoff bestimmt (Bild 4.7b), wobei dies mit einer Ablesegenauigkeit von 3 Frames erfolgen kann. In enger zeitlicher Abfolge tritt sodann Dampf auf (Bild 4.7c), bevor schließlich die Zündung erfolgt und damit der Endpunkt des Zündverzugs abgelesen werden kann (Bild 4.7d).

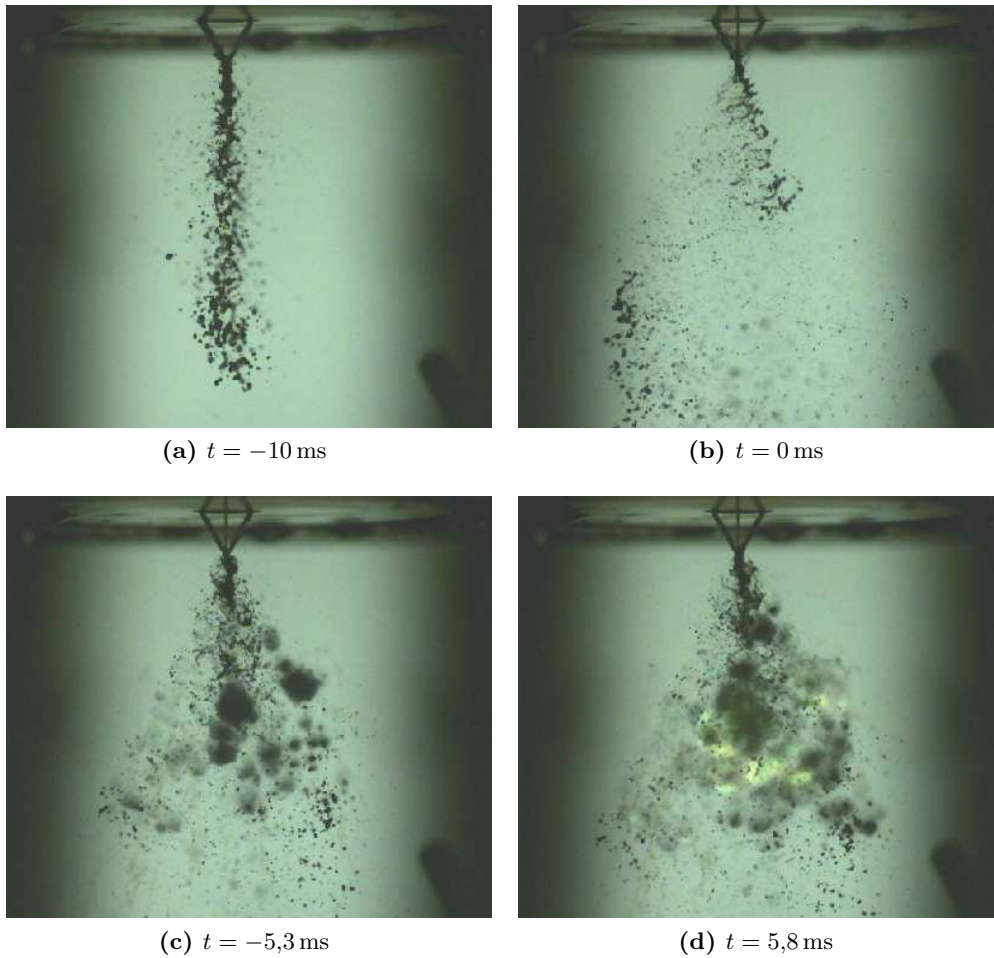


Bild 4.7: Vorgehensweise zur Bestimmung des Zündverzugs

In der nachstehenden Tabelle 4.2 sind die bei den Injektionstests unter 1 bar Umgebungsdruck durchschnittlich gemessenen Zündverzüge aufgelistet:

Tabelle 4.2: Durchschnittliche Zündverzüge bei einem Umgebungsdruck von 1 bar

	1 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	4	3
Ø Zündverzug	13,50 ms	6,00 ms
Standardabweichung	1,12 ms	1,21 ms

Aus der Tabelle kann entnommen werden, dass der mittlere Zündverzug des 1%igen Brennstoffs mehr als doppelt so hoch ist, wie der des 5%igen Brennstoffs. In Kapitel 2.2.1 wurde bereits erläutert, dass katalytische Additive die Aktivierungsenergie der beim hypergolen Zündprozess ablaufenden chemischen Prozesse herabsetzen und damit diese Vorgänge beschleunigen. Bei dem Brennstoff mit 5%iger Konzentration an katalytischen Additiven tritt infolgedessen eine schnellere Wärmefreisetzung in der Reaktionszone auf, als dies beim 1%igen Brennstoff der Fall ist. Der 5%ige Brennstoff erreicht dadurch die für eine Zündung erforderliche Selbstentzündungstemperatur früher. Der aus den Testergebnissen ersichtliche, deutlich reduzierte Zündverzug ist die Folge. Die ungleiche Reaktionsgeschwindigkeit von 1%igem und 5%igem Brennstoff wird auch bei Betrachtung der Zündorte – also den Stellen, an denen die Zündung erfolgt – erkennbar. Bild 4.8 zeigt hierfür die Zündorte der unter 1 bar Umgebungsdruck durchgeführten Injektionstests. Die grünen Punkte entsprechen dabei den Zündorten des 1%igen Brennstoffs; die roten Punkte stellen hingegen die Zündorte des 5%igen Brennstoffs dar.

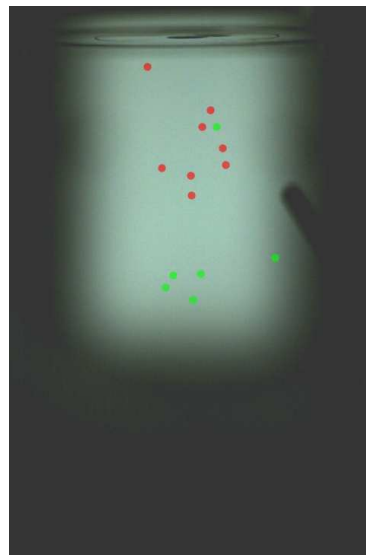


Bild 4.8: Zündorte bei einem Umgebungsdruck von 1 bar (*grüne Punkte:* 1 % CuSCN, *rote Punkte:* 5 % CuSCN)

Aus Bild 4.8 wird ersichtlich, dass die Zündorte des 1%igen Brennstoffs bis auf einen ausreichenden Zündungsvorgang unterhalb derer liegen, die bei einer 5%igen Konzentration an katalytischen Additiven auftreten. Grund hierfür ist die oben beschriebene, unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Brennstoffe. Die schnellere Ablaufgeschwindigkeit der chemischen Prozesse lässt den 5%igen Brennstoff bereits nach einer kurzen Fallstrecke zünden. Der 1%ige Brennstoff benötigt hingegen mehr Zeit bis zur Zündung, wodurch dieser eine längere Fallstrecke zurücklegt. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass aufgrund der zweidimensionalen Abbildung die Bestimmung des Zündorts im dreidimensionalen Raum notwendigerweise gewissen Ungenauigkeiten unterliegt. Für eine genauere Bestimmung wäre eine Betrachtung aus verschiedenen Perspektiven notwendig.

Für die Untersuchung des Einflusses des Umgebungsdrucks auf die Flammenentwicklung wird dieser Vorgang zunächst bei einem Umgebungsdruck von 1 bar betrachtet:

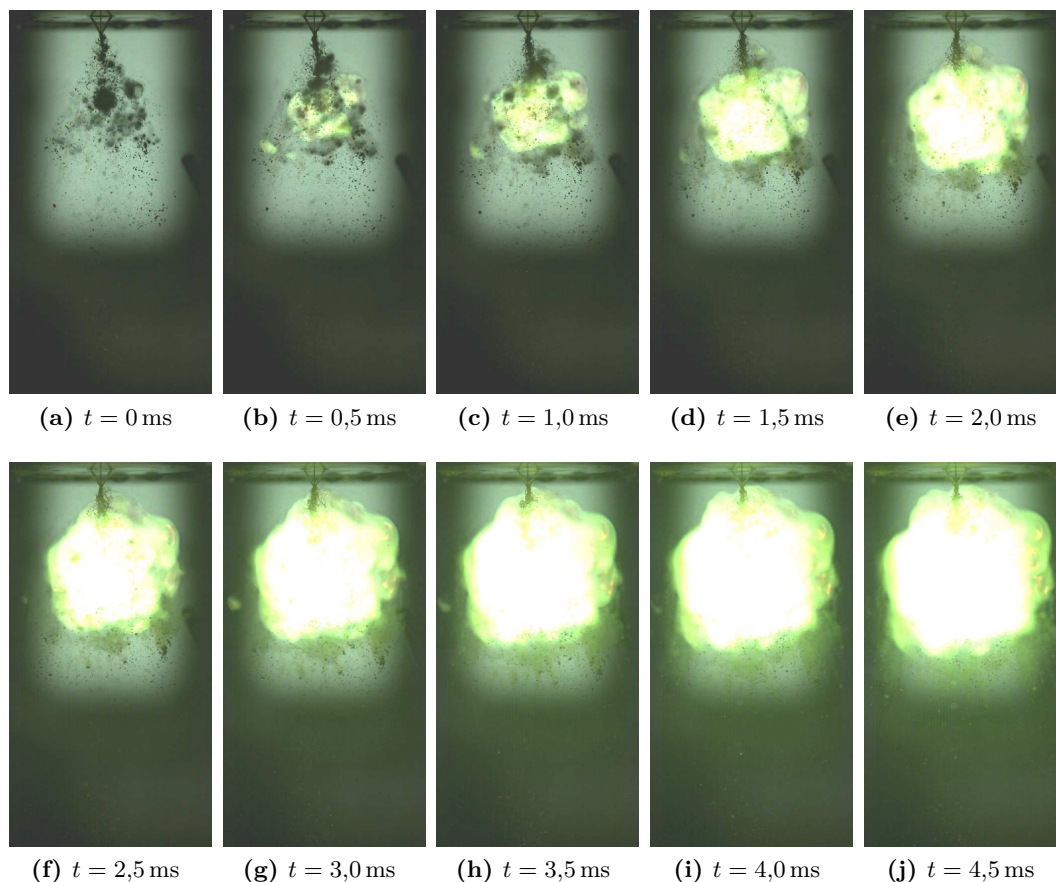


Bild 4.9: Flammenentwicklung bei einem Umgebungsdruck von 1 bar (5 % CuSCN)

Bild 4.9 zeigt die Entwicklung der Flamme für den 5%igen Brennstoff vom Zündzeitpunkt bis 4,5 ms danach. Es ist in Bild 4.9a sowie in der vergrößerten Darstellung in Bild 4.7d zu erkennen, dass an Stelle eines einzelnen Zündvorgangs eine Vielzahl an nahezu zeitgleichen Zündungen stattfindet. Dabei treten die Zündungen in einem sehr begrenzten Bereich etwas unterhalb des Punktes auf, an dem die Treibstoffstrahlen aufeinandertreffen. Die im weiteren Verlauf daraus resultierende Flamme weist eine kräftige grün-gelbe Farbe auf und dehnt sich zunächst kugel-

förmig aus. Ab etwa 3 ms nach der Zündung verlangsamt sich diese Expansion und eine abwärts gerichtete Ausbreitung der Flamme setzt allmählich ein. Dieser Ausbreitungsvorgang hält an, ehe schließlich das gesamte Sichtfeld der Kamera durch die Flamme erleuchtet ist.

0,5 bar

Für die Injektionstests unter einem Umgebungsdruck von 0,5 bar wurden die Drücke in den Treibstofftanks beibehalten (Oxidatortank: 4,5 bar, Brennstofftank: 4,1 bar). Aus dem geringeren Umgebungsdruck entstehen jedoch höhere Injektionsgeschwindigkeiten, die unter stationären Bedingungen für den Oxidator etwa $15,3 \text{ m/s}$ und für den Brennstoff etwa $17,9 \text{ m/s}$ betragen. In den Treibstofftanks lag ein identischer Temperaturbereich, wie bei den Injektionstests unter 1 bar Umgebungsdruck vor.

Die bei den Versuchen unter einem Umgebungsdruck von 0,5 bar erhaltenen durchschnittlichen Zündverzögerungen können Tabelle 4.3 entnommen werden:

Tabelle 4.3: Durchschnittliche Zündverzögerungen bei einem Umgebungsdruck von 0,5 bar

	1 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	3	2
Ø Zündverzögerung	27,05 ms	9,15 ms
Standardabweichung	2,84 ms	0,64 ms

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, nehmen die Zündverzögerungen sowohl des 1%igen als auch des 5%igen Brennstoffs aufgrund der Druckverringerung zu. Nach der in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Theorie von Semenov lässt sich diese Erhöhung des Zündverzugs durch eine verringerte Wärmeproduktion in der Reaktionszone als Folge des verminderten Drucks erklären. Durch die geringere Wärmefreisetzung verlängert sich die Zeit, die bis zum Erreichen der erforderlichen Selbstentzündungstemperatur vergeht; der Zündverzögerung steigt entsprechend an. Den Versuchsergebnissen nach ist der Einfluss des Umgebungsdrucks offensichtlich abhängig von der im Brennstoff gelösten Konzentration an katalytischen Additiven. So verdoppelt sich – verglichen mit dem entsprechenden Wert unter 1 bar Umgebungsdruck – beim 1%igen Brennstoff der Zündverzögerung, wohingegen sich beim 5%igen Brennstoff dieser lediglich um etwa 50 % erhöht. Dieses ungleiche Anwachsen des Zündverzugs lässt sich auch bei Betrachtung der Zündorte in Bild 4.10 beobachten.

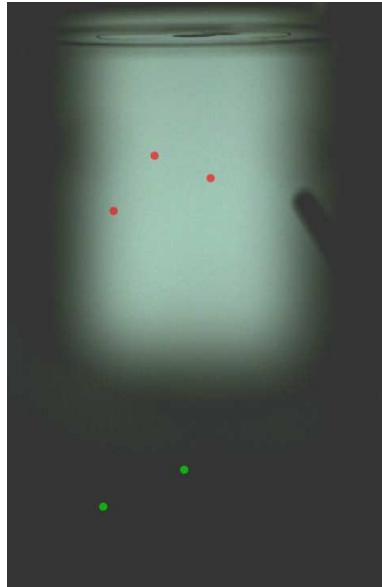


Bild 4.10: Zündorte bei einem Umgebungsdruck von 0,5 bar (*grüne Punkte:* 1 % CuSCN, *rote Punkte:* 5 % CuSCN)

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt entsprechen in Bild 4.10 die grünen Punkte den Zündorten des 1%igen Brennstoffs und die roten Punkte derer des 5%igen Brennstoffs. Während sich die Lage der roten Punkte im Vergleich zu Bild 4.8 nur geringfügig abwärts verschoben hat, liegen die grünen Punkte nunmehr deutlich unterhalb derer, die bei einem Umgebungsdruck von 1 bar festgestellt werden konnten. Zudem fand eine Zündung des 1%igen Brennstoffs unter dem von der Kamera erfassten Bereich statt. Durch die Druckverringerung hat sich somit die Fallstrecke des 1%igen Brennstoffs deutlich stärker als die des 5%igen Brennstoffs verlängert, was qualitativ mit den Testergebnissen aus Tabelle 4.3 übereinstimmt.

Neben dem Einfluss des Umgebungsdrucks auf den Zündverzug konnten auch dessen Auswirkungen auf die Entwicklung der Flamme beobachtet werden. Dies soll anhand von Bild 4.11 ersichtlich werden.

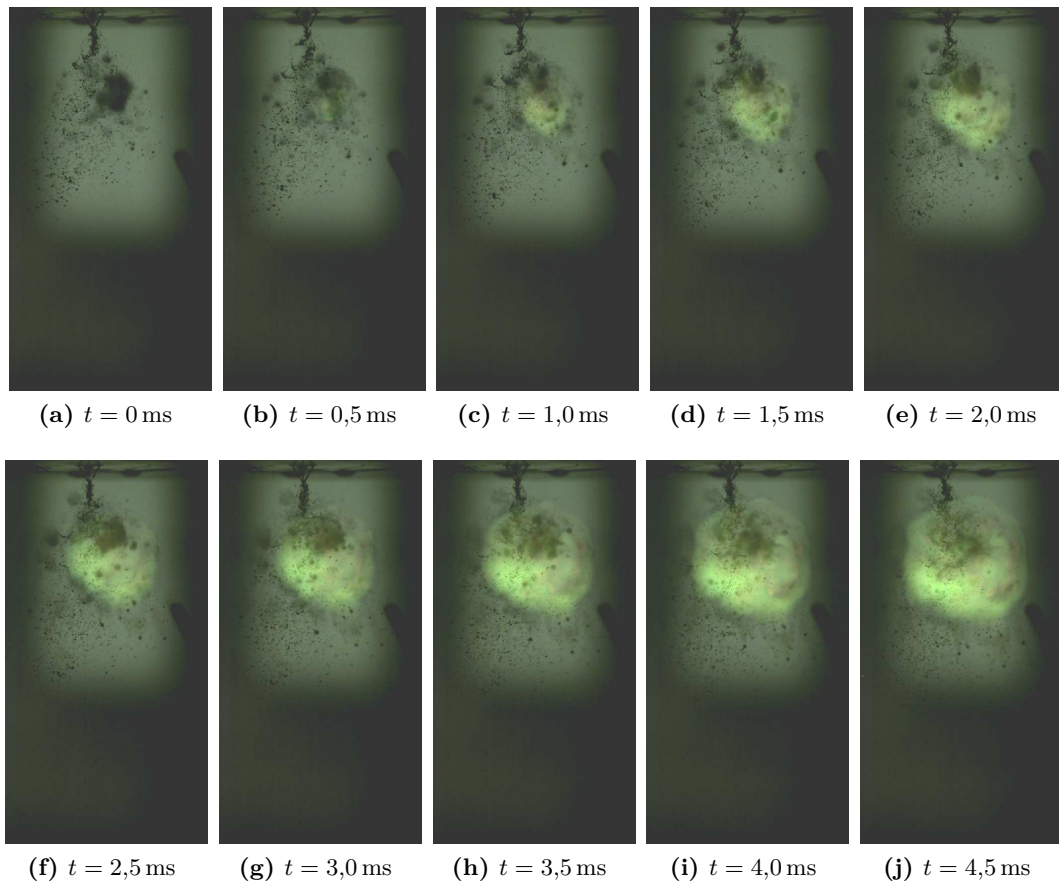


Bild 4.11: Flammenentwicklung bei einem Umgebungsdruck von 0,5 bar (5 % CuSCN)

Entgegen der Flammenentwicklung unter 1 bar Umgebungsdruck (vgl. Bild 4.9), bei dem mehrere nahezu gleichzeitige Zündungsvorgänge auftraten, konnte unter einem Umgebungsdruck von 0,5 bar lediglich ein Ort der Zündung lokalisiert werden. Von dieser Stelle aus expandierte die Flamme im weiteren Verlauf kugelförmig, bis das gesamte Kamerasichtfeld ausgefüllt war. Bemerkenswert ist hierbei die – im Vergleich zu 1 bar Umgebungsdruck – deutlich schwächere Färbung der Flamme. Während die Flamme bei 1 bar Umgebungsdruck noch einen leuchtend grün-gelben Farbton aufwies, war nun eine deutlich blässere, leicht grünlich gefärbte Flamme zu sehen. Diese erheblich reduzierte Farbintensität könnte ein Hinweis auf die verringerte Wärme-produktion in der Reaktionszone infolge des verminderten Umgebungsdrucks sein.

0,1 bar

Bei den Injektionstests unter 0,1 bar Umgebungsdruck fand aufgrund dessen nunmehr deutlicher Verminderung eine Anpassung der Tankdrücke hieran statt. Daher wurde bei diesen Versuchen der Oxidatortank mit 3,6 bar und der Brennstofftank mit 3,2 bar bedrückt. Unter stationären Bedingungen werden damit Injektionsgeschwindigkeiten von $14,3 \text{ m/s}$ für den Oxidator und $16,7 \text{ m/s}$ für den Brennstoff erzielt. In den Treibstofftanks betrugen die Temperaturen zwischen 23 und 27°C .

Nachfolgende Tabelle 4.4 führt die unter einem Umgebungsdruck von 0,1 bar durchschnittlich gemessenen Zündverzüge auf:

Tabelle 4.4: Durchschnittliche Zündverzüge bei einem Umgebungsdruck von 0,1 bar

	1 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	3	3
Ø Zündverzug	55,07 ms	24,77 ms
Standardabweichung	3,35 ms	1,86 ms

Es kann Tabelle 4.4 entnommen werden, dass aus der erneuten Druckverringerung eine weitere Zunahme des Zündverzugs resultiert. Außergewöhnlich ist hierbei jedoch, dass sich – verglichen mit den unter 0,5 bar Umgebungsdruck ermittelten Zündverzügen – der Zündverzug des 1%igen Brennstoffs abermals verdoppelt, wohingegen sich dieser beim 5%igen Brennstoff nahezu verdreifacht. Entgegen den Testergebnissen unter 0,5 bar Umgebungsdruck steigt demnach der Zündverzug beim 5%igen Brennstoff stärker als beim 1%igen Brennstoff an. Eine Diskussion dieser Diskrepanz soll am Ende dieses Unterkapitels anhand der empirischen *Korrelation nach Mullins* erfolgen.

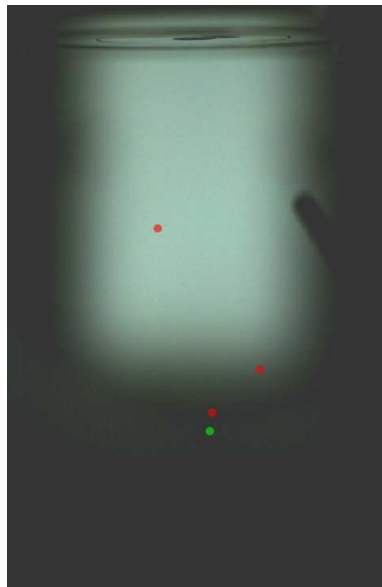


Bild 4.12: Zündorte bei einem Umgebungsdruck von 0,1 bar (*grüne Punkte:* 1 % CuSCN, *rote Punkte:* 5 % CuSCN)

Wie Bild 4.12 zeigt, haben sich im Vergleich zu Bild 4.10 zwei von drei Zündorte des 5%igen Brennstoffs deutlich nach unten verlagert. Dies korreliert mit der erheblichen Erhöhung des Zündverzugs. Für den 1%igen Brennstoff lag lediglich ein Zündort im Kamerasichtfeld. Zwei weitere Zündungen erfolgten unterhalb dessen. Die Zündorte haben sich folglich auch hier tendenziell noch weiter nach unten verschoben.

Die Entwicklung der Flamme unter 0,1 bar Umgebungsdruck kann für die ersten 4,5 ms nach der Zündung dem Bild 4.13 entnommen werden.

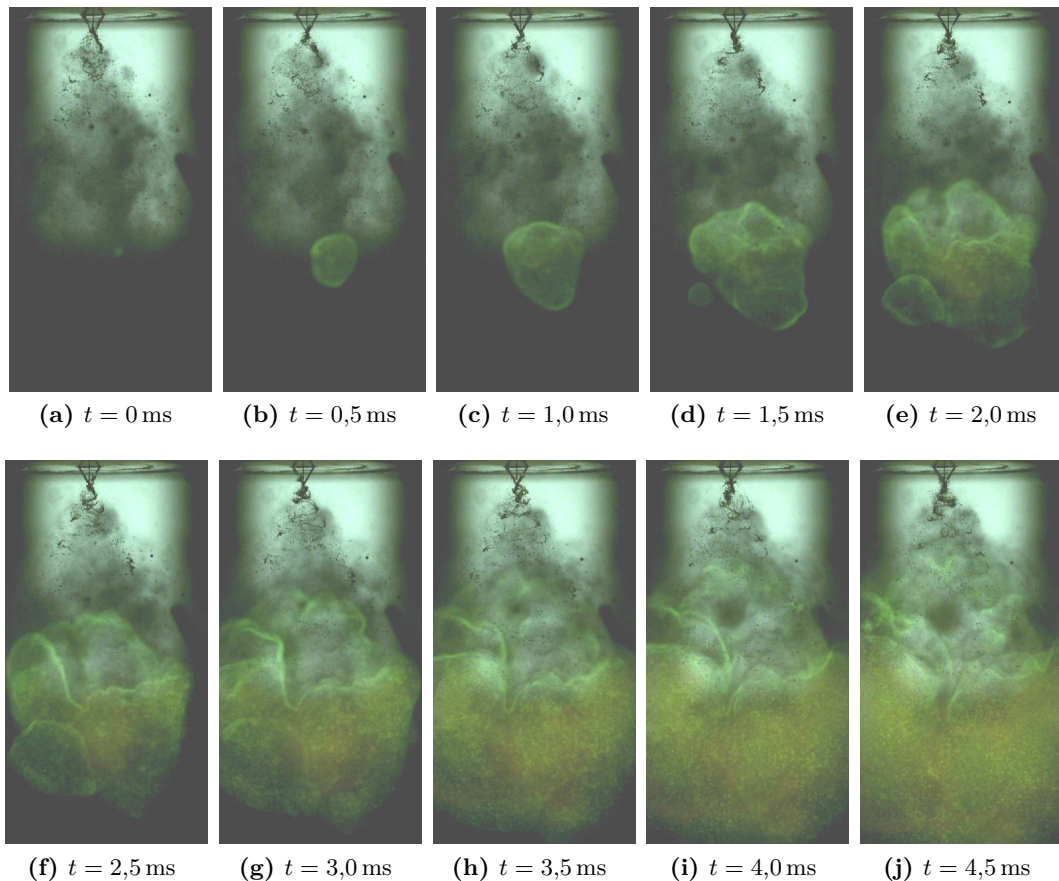


Bild 4.13: Flammenentwicklung bei einem Umgebungsdruck von 0,1 bar (5 % CuSCN)

Wie bereits unter einem Umgebungsdruck von 0,5 bar erfolgt die Zündung ausschließlich an einem Ort. Die entstehende Flamme breitet sich anschließend kugelförmig im Brennraum aus. Diese Expansion geschieht jedoch mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit als bei den vorangegangenen Umgebungsdrücken. So ist bereits 4,5 ms nach der Zündung das Kamerasichtfeld nahezu vollständig von der Flamme ausgefüllt. Darüber hinaus kann durch die Druckverringern eine erneute Abnahme der Farbintensität der Flamme beobachtet werden, sodass diese äußerst fahl und nur noch schwerlich sichtbar ist.

0,05 bar

Die Versuche mit einem Umgebungsdruck von 0,05 bar wurden bei den gleichen Tankdrücken wie die vorangegangenen Injektionstests unter 0,1 bar Umgebungsdruck durchgeführt, also bei 3,6 bar im Oxidatortank und 3,2 bar im Brennstofftank. Die daraus für stationäre Bedingungen resultierenden Injektionsgeschwindigkeiten können – im Vergleich zu 0,1 bar Umgebungsdruck – als unverändert angenommen werden.

Tabelle 4.5 beinhaltet die bei den Injektionstests unter einem Umgebungsdruck von 0,05 bar ermittelten durchschnittlichen Zündverzögerungen:

Tabelle 4.5: Durchschnittliche Zündverzögerungen bei einem Umgebungsdruck von 0,05 bar

	1 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	4	4
Ø Zündverzögerung	161,90 ms	38,13 ms
Standardabweichung	10,18 ms	2,25 ms

Es wird ersichtlich, dass – wie bereits bei der anfänglichen Druckverminderung von 1 auf 0,5 bar – der Zündverzögerung des 1%igen Brennstoffs deutlich stärker als der des 5%igen Brennstoffs anwächst. Sämtliche Zündungen der Injektionstests unter 0,05 bar Umgebungsdruck fanden unterhalb des Kamerasichtfelds statt. Der Zündverzögerung konnte dadurch nur – unter gewissenhafter und sorgfältiger Auswertung – abgeschätzt werden. Folglich kann auch eine Betrachtung der Zündorte und der Flammenentwicklung nicht erfolgen.

0,025 bar

Für die Injektionstests unter 0,025 bar Umgebungsdruck wurden die Vordrücke in den Treibstofftanks erneut beibehalten (Oxidatortank: 3,6 bar, Brennstofftank: 3,2 bar). Der Temperaturbereich in den Tanks lag bei dieser Versuchsreihe zwischen 25 und 28 °C.

Die unter 0,025 bar Umgebungsdruck beobachteten durchschnittlichen Zündverzögerungen sind in Tabelle 4.6 aufgelistet:

Tabelle 4.6: Durchschnittliche Zündverzögerungen bei einem Umgebungsdruck von 0,025 bar

	1 % CuSCN	5 % CuSCN
Testanzahl	1	3
Ø Zündverzögerung	—	339,53 ms
Standardabweichung	—	43,52 ms

Unter dem vorliegenden Umgebungsdruck erfolgte für den 1%igen Brennstoff keine Zündung. Folglich muss die Zündgrenze des Brennstoffs – also der Umgebungsdruck, unterhalb dessen für eine Treibstoffkombination keine Zündung mehr stattfinden kann – unterschritten worden sein. Auf Grundlage der durchgeführten Versuche kann die Zündgrenze für diesen Brennstoff insofern auf einen Druckbereich zwischen 0,05 und 0,025 bar eingeschränkt werden. Nach der Theorie von Semenov (vgl. Kapitel 2.2.2) kann unterhalb der Zündgrenze die Temperatur in der Reaktionszone nicht die erforderliche Selbstentzündungstemperatur der Treibstoffkombination erreichen. Dadurch bleibt eine Zündung aus.

Für den 5%igen Brennstoff erfolgte hingegen bei allen drei durchgeführten Versuchen eine Zündung. Allerdings sind die Zündverzögerungen hierbei derart hoch, dass bei einer weiteren Druckverringerung auch bei diesem Brennstoff das Unterschreiten der Zündgrenze zu erwarten ist. Die Zündungen erfolgten unterhalb des Sichtfelds der Kamera, sodass – wie bereits bei den Injektionsversuchen unter 0,05 bar Umgebungsdruck – eine Betrachtung der Zündorte und der Flammenentwicklung entfallen muss.

Übersicht

Nachfolgend sollen die im Rahmen der durchgeführten Injektionstests ermittelten Zündverzüge zusammenfassend in einem Diagramm dargestellt werden. Zudem soll mit der in Kapitel 3.4.1 vorgestellten empirische *Korrelation nach Mullins* eine Bewertung der Testergebnisse erfolgen [35].

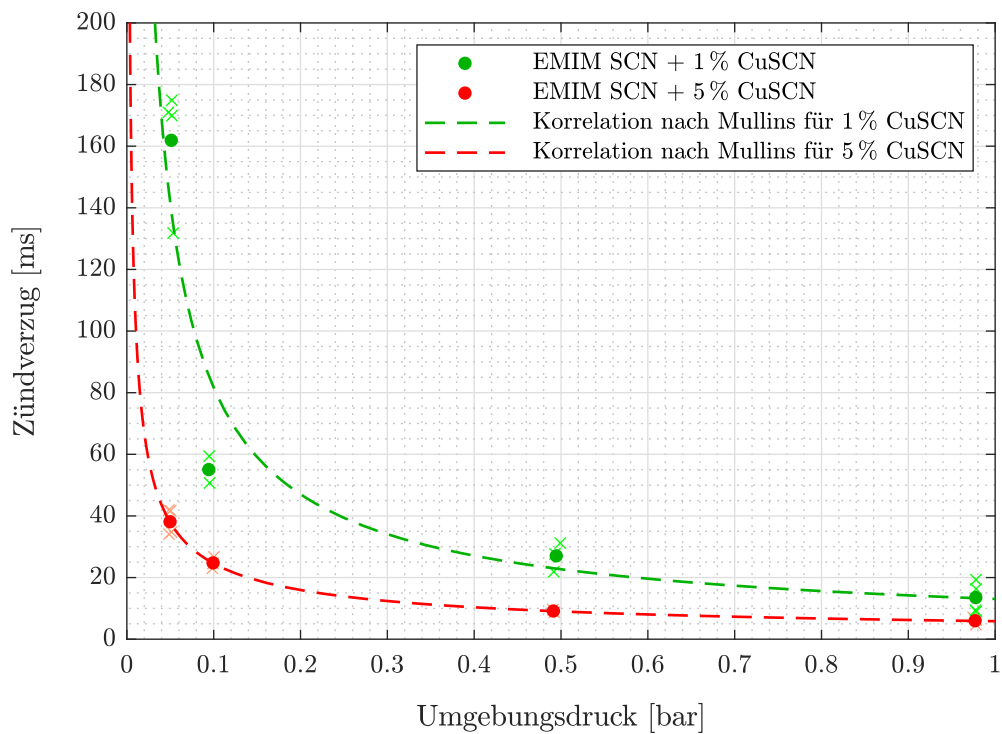


Bild 4.14: Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse

Für den 1%igen Brennstoff kann die nachfolgende Korrelation nach Mullins ermittelt werden:

$$\tau = \frac{13,0798}{p^{0,7951}} \quad R^2 = 0,9218 \quad (4.1)$$

Bei dem 5%igen Brennstoff kann hingegen die nachstehende Korrelation gefunden werden:

$$\tau = \frac{5,8439}{p^{0,6238}} \quad R^2 = 0,9805 \quad (4.2)$$

Aus Bild 4.14 und den beiden Bestimmtheitsmaßen R^2 , einem Gütemaß der linearen Regression, wird ersichtlich, dass die Ergebnisse der durchgeführten Injektionstests sehr gut mit der Kor-

relation nach Mullins übereinstimmen. Lediglich der Zündverzug des 1%igen Brennstoffs unter einem Umgebungsdruck von 0,1 bar weist eine größere Abweichung von jener Korrelation auf. Dieser Umstand wurde bereits im entsprechenden Abschnitt festgestellt, als die Wachstumsrate der Zündverzögerungen für den 1%igen und 5%igen Brennstoff miteinander verglichen wurden. Aufgrund der geringen Anzahl von drei durchgeführten Tests könnte die entsprechende Diskrepanz auf eine statistische Abweichung zurückzuführen sein. Zudem lagen hier zwei der drei Zündorte außerhalb des Sichtfelds der Kamera, sodass die Zündverzögerungen hier nur abgeschätzt werden konnten.

4.3.2 Umgebungsgas

Für die Untersuchung des Einflusses des Umgebungsgases auf den Zündverzug wurden zu den bereits vorgestellten Injektionstests unter Luftatmosphäre weitere Versuche mit Stickstoff als Umgebungsgas durchgeführt. Diese Tests erfolgten ausschließlich mit dem 1%igen Brennstoff; der Umgebungsdruck wurde dabei konstant bei 1 bar gehalten. Die aus diesen Injektionstests resultierenden Zündverzögerungen sind untenstehender Tabelle 4.7 zu entnehmen.

Tabelle 4.7: Durchschnittliche Zündverzögerungen für die Umgebungsgase Luft und Stickstoff (1 bar)

	Luft (1 % CuSCN)	Stickstoff (1 % CuSCN)
Testanzahl	4	3
Ø Zündverzug	13,50 ms	11,03 ms
Standardabweichung	1,12 ms	1,67 ms

Aus Tabelle 4.7 geht hervor, dass die durchschnittlichen Zündverzögerungen unter Betrachtung der angegebenen Standardabweichungen nahezu identisch sind. Die Theorie von Semenov (vgl. Kapitel 2.2.2) führt eine Änderung des Zündverzugs bei einem Austausch der Umgebungsgase auf deren unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit λ zurück. Demnach wird umso mehr Wärme aus der Reaktionszone abgeleitet, je höher die Wärmeleitfähigkeit des Umgebungsgases ist. Folglich verlängert sich hierdurch die notwendige Zeit, um die für eine Zündung erforderliche Selbstentzündungstemperatur zu erreichen, sodass der Zündverzug anwächst.

Für die Gase Luft und Stickstoff sind folgende Wärmeleitfähigkeiten zugrunde zu legen:

Tabelle 4.8: Wärmeleitfähigkeit der Gase Luft und Stickstoff

	Luft [36]	Stickstoff [36]
Wärmeleitfähigkeit λ (bei 300 K)	0,0262 $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$	0,0260 $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$

Es wird ersichtlich, dass die Wärmeleitfähigkeit von Luft und Stickstoff beinahe übereinstimmend ist. Demnach müssen nach der Theorie von Semenov die in den beiden Umgebungsgasen gemessenen Zündverzögerungen ebenfalls annähernd gleich sein. Dieser theoretische Ansatz konnte durch die durchgeführten Injektionstests bestätigt werden.

Außerdem scheint der Sauerstoff in der Luft nach den Ergebnissen aus Tabelle 4.7 keine Bedeutung für den Zündverzöger zu haben. Injektionstests müssen daher nicht notwendigerweise in einer mit Inertgas gefüllten Versuchskammer erfolgen, sondern können auch in Luft durchgeführt werden.

5 Vergleich der Tropf- und Injektionstests

Abschließend sollen die Ergebnisse der durchgeführten Tropf- und Injektionstests in diesem Kapitel vergleichend gegenübergestellt werden.

Wie aus den beiden vorangegangenen Kapiteln 3 und 4 hervorgeht, konnten mit den Tropf- und Injektionstests – trotz ihrer grundlegend unterschiedlichen Methodiken und Funktionsweisen – *qualitativ* gleichwertige Ergebnisse erzielt werden. So konnte bei beiden Untersuchungsmethoden gezeigt werden, dass aus einer Verringerung des Umgebungsdrucks ein Anwachsen des Zündverzugs resultiert. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass bei Umgebungsgasen mit beinahe gleicher Wärmeleitfähigkeit sowohl bei den Tropftests als auch bei den Injektionstests jeweils nahezu identische Zündverzüge auftreten. Beide Methoden konnten demzufolge für den Einfluss des Umgebungsdrucks wie auch für den Einfluss des Umgebungsgases die qualitative Vorhersage der Theorie von Semenov (vgl. Kapitel 2.2.2) bestätigen. Ferner zeigten sowohl die Tropftests als auch die Injektionstests, dass der Luftsauerstoff keinen relevanten Einfluss auf den Zündverzug hat und dadurch beide Untersuchungsmethoden in Luft durchgeführt werden können, ohne eine mit Inertgas gefüllte Versuchskammer zu benötigen.

Ein *quantitativer* Vergleich der durchgeführten Tropf- und Injektionstests lässt sich aufgrund der bei den Tests jeweils unterschiedlich verwendeten Brennstoffe nur begrenzt durchführen. So können für den Vergleich allein diejenigen Tests herangezogen werden, bei denen jeweils der Brennstoff mit einer 5%igen Beimischung des katalytischen Additives CuSCN – bisher als *5%iger Brennstoff* bezeichnet – eingesetzt wurde. Nur dieser Brennstoff wurde bei beiden Methoden verwendet. Die Konzentration des Wasserstoffperoxids war hingegen bei beiden Versuchsmethoden (Tropftests: 96,7 %; Injektionstests: 96,4 %) nahezu gleich.

Nachstehende Tabelle 5.1 vergleicht für den 5%igen Brennstoff zunächst nur die beiden bei den Tropf- und Injektionstests durchschnittlich erzielten Zündverzüge unter einem Umgebungsdruck von 1 bar:

Tabelle 5.1: Durchschnittliche Zündverzüge des 5%igen Brennstoffs bei 1 bar Umgebungsdruck

	Tropftests	Injektionstests
Ø Zündverzug	13,58 ms	6,00 ms
Standardabweichung	1,66 ms	1,21 ms

Wie der Tabelle entnommen werden kann, ist der durchschnittliche Zündverzug bei 1 bar Umgebungsdruck bei den Tropftests etwas mehr als doppelt so hoch als bei den Injektionstests. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert, lassen sich die höheren Zündverzüge bei den Tropfversuchen

auf eine im Vergleich zu den Injektionstests geringere Durchmischung der Treibstoffkomponenten zurückführen [26, 33]. So kann bei den Injektionstests mit dem hier verwendeten 2-auf-1-Prallinjektor aufgrund des Zusammenprallens der Oxidator- und Brennstoffstrahlen ein höherer Durchmischungsgrad erreicht werden, der im Übrigen ähnlich dem ist, der in realen Triebwerksbrennkammern vorzufinden ist [26].

Um die durchschnittlich bei den Tropf- und Injektionstests erzielten Zündverzüge auch bei Umgebungsdrücken unterhalb von 1 bar zu vergleichen, stellt Bild 5.1 diese für den 5%igen Brennstoff in einem Diagramm zusammenfassend gegenüber:

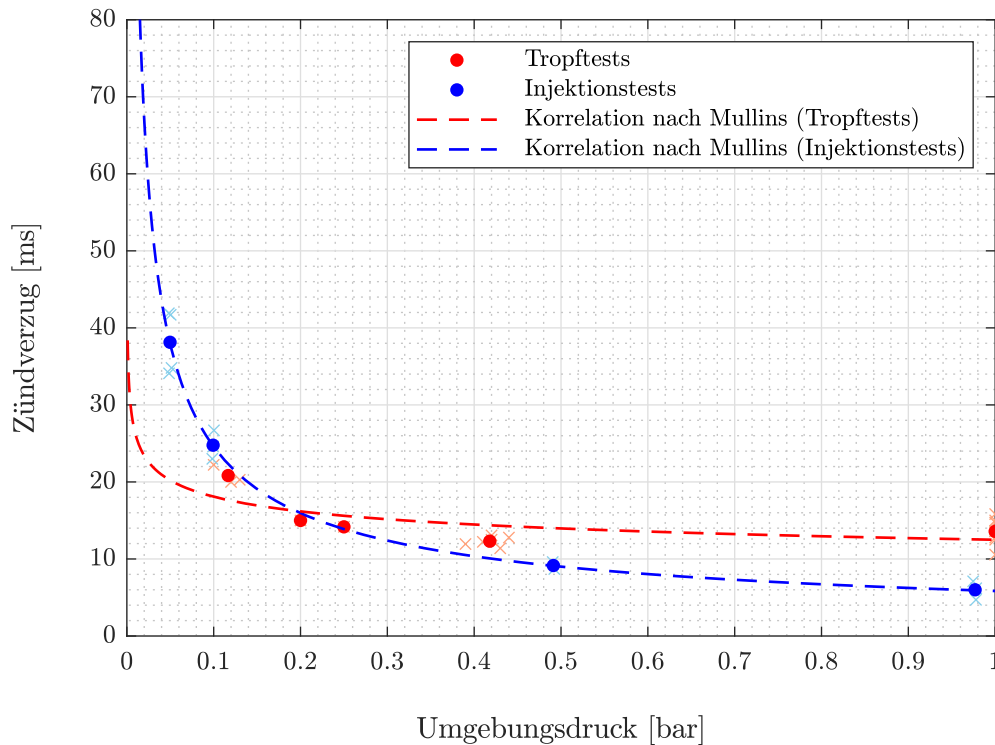


Bild 5.1: Vergleich der Ergebnisse aus den Tropf- und Injektionstests für den 5%igen Brennstoff

Wie Bild 5.1 zeigt, nehmen sowohl die bei den Tropftests als auch bei den Injektionstests ermittelten durchschnittlichen Zündverzögerungen bei einem Umgebungsdruck von unterhalb 1 bar zu. Ein quantitativer Vergleich zwischen den Ergebnissen aus den Tropf- und Injektionstests ist aufgrund der geringen Anzahl an durchgeführten Tropfversuchen bei niedrigen Drücken nicht verlässlich möglich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Hypergole Treibstoffe zeichnen sich durch ihre besondere Eigenschaft aus, selbstständig und spontan beim Kontakt von Oxidator und Brennstoff zu reagieren und sich zu entzünden. Insofern werden externe Zündsysteme nicht benötigt, weshalb sie für Raumfahrtantriebe besonders attraktiv sind. Allerdings sind konventionelle hypergole Treibstoffe meist hochtoxisch, karzinogen und weisen zudem einen hohen Dampfdruck auf. Aufgrund des damit einhergehenden Gefährdungspotentials sind enorme Sicherheitsvorkehrungen mit entsprechendem Kostenaufwand erforderlich. Daher werden gegenwärtig neuartige grüne hypergole, aber gleichermaßen leistungsfähige Treibstoffe für einen umweltfreundlicheren, sicheren und kostengünstigeren Raumtransport erforscht.

Vor diesem Hintergrund wird am *Institut für Raumfahrtantriebe des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V.* in Lampoldshausen unter anderem die vielversprechende Treibstoffkombination aus hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidator und einem ionischen Liquid als Brennstoff untersucht. Diese Treibstoffkombination weist eine höhere Leistungsdichte, geringere Toxizität und insbesondere einen erheblich niedrigeren Dampfdruck als konventionelle Treibstoffkombinationen auf. Im Umgang damit sind daher deutlich geringere Sicherheitsvorkehrungen notwendig, weshalb sich die Handhabungskosten reduzieren.

Eine bei hypergolen Treibstoffen charakteristische und für die sichere Auslegung von Raumfahrtantrieben wesentliche Größe ist der *Zündverzug*. Dieser entspricht dem Zeitintervall von erstem Kontakt zwischen Oxidator und Brennstoff bis zur Entzündung. Aus physikalisch-chemischer Sicht entspricht der Zündverzug der Dauer des hypergolen Zündprozesses, einem hochkomplexen, transienten Vorgang, in dem eine Vielzahl von miteinander gekoppelten, physikalischen und chemischen Prozessen ablaufen. Die *Theorie von Semenov* beschreibt diesen hypergolen Zündprozess vereinfacht als eine Wärmebilanz zwischen der Wärmeproduktion einer exothermen Ein-Schritt-Reaktion und dem Wärmeverlust mittels Wärmeleitung über die Systemgrenze. Daraus lassen sich qualitative Aussagen über den Einfluss des Umgebungsdrucks und des Umgebungsgases auf den Zündverzug ableiten. Zum einen resultiert aus einer Verminderung des Umgebungsdrucks eine Erhöhung des Zündverzugs. Zum anderen geschieht Gleiches durch Austausch eines Umgebungsgases mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit.

Aufgrund der Bedeutung des Zündverzugs für die Erforschung grüner hypergoler Treibstoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche durchgeführt, um den Einfluss des Umgebungsdrucks und des Umgebungsgases auf den Zündverzug der Treibstoffkombination aus Wasserstoffperoxid und einem ionischen Liquid zu ermitteln. Hierfür wurde das ionische Liquid *1-Ethyl-3-methylimidazolium-thiocyanat (EMIM SCN)* verwendet. Darüber hinaus wurde bei einigen der Untersuchungen als katalytisches Additiv das Übergangsmetallsalz *Kupfer(I)-thiocyanat (CuSCN)* dem ionischen Liquid beigemischt.

Die Versuche erfolgten einerseits in Form von Tropftests mit dem *Hypergolic Drop Test Setup (HYPED UP)*, einer Reaktionskammer, in der Umgebungsdruck und -gas variiert werden können, sowie andererseits in Form von Injektionstests mit dem *Hypergolic Ignition Test Setup*

(HIT), ein Versuchsaufbau, der im Zuge dieser Arbeit in eine Vakuumkammer integriert wurde. Die Bestimmung des Zündverzugs erfolgte in beiden Fällen optisch mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen. Für die komfortablere und schnellere Auswertung der Tropfversuche wurde zudem ein Programm mit der Software *MATLAB* geschrieben, das den Zündverzug, den mittleren Tropfendurchmesser und die Aufprallgeschwindigkeit des Oxidatortropfens auf der Brennstoffoberfläche ermittelt.

Die Tropfversuche erfolgten jeweils mit 96,7%igem Wasserstoffperoxid; als Brennstoff wurden einerseits ein reines ionisches Liquid und andererseits das ionische Liquid mit 5%iger Beimischung eines katalytischen Additivs verwendet. Zur Untersuchung des Einflusses des Umgebungsdrucks wurde dieser schrittweise verringert. Im Einzelnen fanden die Versuche in Luft bei Umgebungsdrücken von 1 bar, 0,4 bar, 0,25 bar, 0,2 bar und 0,1 bar statt. Um zudem den Einfluss des Umgebungsgases zu ermitteln, wurden – über die Versuche in Luft hinaus – zusätzliche Tropftests mit Argon als Umgebungsgas durchgeführt, wobei der Umgebungsdruck konstant bei 1 bar gehalten wurde.

Hingegen bei den Injektionsversuchen wurden Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration von 96,4 % sowie als Brennstoffe ein ionisches Liquid zum einen mit 1%iger Beimischung und zum anderen mit 5%iger Beimischung eines katalytischen Additivs eingesetzt. Die Umgebungsdrücke wurden nach und nach von 1 bar über 0,5 bar, 0,1 bar und 0,05 bar auf 0,025 bar herabgesenkt. Neben den Versuchen in Luft wurden Tests auch in Stickstoff durchgeführt, wobei bei Letzteren ein Umgebungsdruck von 1 bar beibehalten wurde.

Bei der Auswertung der Tropf- und Injektionstests ließ sich ermitteln, dass bei einer Verringerung des Umgebungsdrucks der Zündverzug allgemein zunimmt; dabei konnte eine starke Abhängigkeit zwischen dieser Zunahme und der im Brennstoff gelösten Konzentration an katalytischen Additiven festgestellt werden. Darüber hinaus war es möglich, die Zündgrenze – also den Umgebungsdruck, unterhalb dessen für eine Treibstoffkombination keine Zündung mehr stattfinden kann – für das reine ionische Liquid auf einen Bereich zwischen 0,2 und 0,1 bar sowie für das ionische Liquid mit 1%iger Beimischung des katalytischen Additivs auf einen Bereich zwischen 0,05 und 0,025 bar einzugrenzen. Ein Einfluss auf den Zündverzug durch den Austausch des Umgebungsgases konnte bei den durchgeführten Versuchen nicht beobachtet werden. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass der in der Luft vorhandene Sauerstoff keinen Einfluss auf den Zündverzug hat. Tropf- und Injektionstests zur Untersuchung des Zündverzugs brauchen daher nicht notwendigerweise in einer mit Inertgas gefüllten Versuchskammer erfolgen.

Eine Bewertung der unter variablem Druck gewonnenen Versuchsergebnisse wurde mit der empirischen *Korrelation nach Mullins* vorgenommen. Bei den Tropftests konnte dabei nur eine mäßige Übereinstimmung festgestellt werden. Die Ergebnisse der Injektionstests stimmten hingegen mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9218$ und $R^2 = 0,9805$ sehr gut mit der Korrelation nach Mullins überein.

Ein abschließender Vergleich der Ergebnisse aus den Tropf- und Injektionstests zeigte, dass beide Untersuchungsmethoden die gleichen qualitativen Ergebnisse lieferten. Ein quantitativer Vergleich konnte hingegen nur mit dem 5%igen Brennstoff erfolgen.

Zur Ausweitung der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sollten sowohl die Tropf- als auch die Injektionsversuche unter sehr niedrigen Umgebungsdrücken im Rahmen nachfolgender Untersuchungen wiederholt und erweitert werden, um eine größere Anzahl an Messdaten für zukünftige Untersuchungen zum hypergolen Zündverzug zu erlangen und die Erforschung grüner hypergoler Treibstoffe voranzubringen.

Literaturverzeichnis

- [1] POURPOINT, T. L.; ANDERSON, W. E.: *Physical and Chemical Processes Controlling Fuel Droplet Ignition*. In: 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2004
- [2] ECHA-STOFFDATENBANK: Eintrag zu *Hydrazin*. Euopean Chemicals Agency. URL: <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.005.560>. Abgerufen am: 20.08.2020.
- [3] BAKER, D.: *NASA Mercury Owner's Workshop Manual*. J H Haynes & Co Ltd, 2017.
- [4] VENTURA, M.; GARBODEN, G.: *A Brief History of Concentrated Hydrogen Peroxide Uses*. In: 35th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1999.
- [5] Palyonov, B. A.; Bessonov, A. I.; Pastuhov, A. I. et. al.: *Green Propellants in Russia*. In: Advanced Propulsion Systems and Technologies, Today to 2020, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 2008.
- [6] LAUCK, F.; WITTE, J.; NEGRI, M. et. al.: *Design and First Results of an Injector Test Setup for Green Hypergolic Propellants*. In: AIAA Propulsion and Energy Forum, 2019.
- [7] POURPOINT, T. L.: *Hypergolic Ignition of a Catalytically Promoted Fuel with Rocket Grade Hydrogen Peroxide*. Purdue University, Diss., 2005
- [8] VENTURA, M.: *Long Term Storability of Hydrogen Peroxide*. In: 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2005.
- [9] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu *Wasserstoffperoxid*. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. Abgerufen am: 24.08.2020.
- [10] DADIEU, A.; DAMM, R.; SCHMIDT, E. W.: *Raketentreibstoffe*. Springer-Verlag, 1968, S. 394.
- [11] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu *Distickstofftetroxid*. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. Abgerufen am: 24.08.2020.

-
- [12] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu *Salpetersäure*. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. Abgerufen am: 24.08.2020.
- [13] FREEMANTLE, M.: *An Introduction to Ionic Liquids*. The Royal Society of Chemistry, 2010.
- [14] LAUCK, F.; NEGRI, M.; FREUDENMANN, D. et. al.: *Selection of Ionic Liquids and Characterization of Hypergolicity with Hydrogen Peroxide*. In: 11th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion and Energetic Materials (ISICP), 2018.
- [15] LAUCK, F.; NEGRI, M.; FREUDENMANN, D. et. al.: *Study on Hypergolic Ignition of Ionic Liquid Solutions*. In: 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EU-CASS), 2019.
- [16] SEBASTIAO, E.; COOK, C.; HU, A. et. al.: *Recent Developments in the Field of Energetic Ionic Liquids*. In: Journal of Materials Chemistry A, 2014.
- [17] PALMER, K. P.; RUSEK, J. J.: *Low Toxicity Reactive Hypergolic Fuels for Use with Hydrogen Peroxide*. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion, 2004.
- [18] SIGMA-ALDRICH: Eintrag zu *1-Ethyl-3-methylimidazolium- thiocyanat*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/1ethyl3methylimidazoliumthiocyanate1692533171763611?lang=de®ion=DE>. Abgerufen am: 26.08.2020.
- [19] THERMO FISHER SCIENTIFIC: Sicherheitsdatenblatt zu *1-Ethyl-3-methylimidazolium-thiocyanat*. URL: <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AAH5949318&productDescription=1-ETHL-3-METHYLIMIDAZOLIUM+50G&vendorId=VN00024248&countryCode=US&language=en>. Abgerufen am: 26.08.2020.
- [20] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu *Hydrazin*. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. Abgerufen am: 26.08.2020.
- [21] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu *Unsymmetrisches Dimethylhydrazin*. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. Abgerufen am: 26.08.2020.
- [22] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu *Monomethylhydrazin*. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. Abgerufen am: 26.08.2020.

- [23] BHOSALE, V. K.; JEONG, J.; JONGHOON, C. et. al.: *Additive-Promoted Hypergolic Ignition of Ionic Liquid with Hydrogen Peroxide*. In: Combustion and Flame, 2020.
- [24] POURPOINT, T. L.; ANDERSON, W. E.: *Hypergolic Reaction Mechanisms of Catalytically Promoted Fuels with Rocket Grade Hydrogen Peroxide*. In: Combustion Science and Technology, 2007.
- [25] POURPOINT, T. L.; ANDERSON, W. E.: *Environmental Effects on Hypergolic Ignition*. In: 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2005.
- [26] SPENGLER, G.; LEPIE, J.: *Über Raketentreibstoffe mit hypergolen Eigenschaften*. In: Zeitschrift für Flugwissenschaften, 1963.
- [27] SPENGLER, G.; BAUER, J.: *Über den Zündverzug hypergoler Raketentreibstoffe*. In: Brennstoff-Chemie, 1965.
- [28] MIRON, Y.; PERLEE, H.: *The Hard Start Phenomena in Hypergolic Engines*. National Aeronautics and Space Administration, 1974.
- [29] SEMENOV, N.: *Kettenreaktionen*. In: Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1928.
- [30] JOOS, F.: *Technische Verbrennung*. Springer-Verlag, 2006, S. 227-229.
- [31] SAAD, M. A.; GOLDWASSER, S. R.: *Role of Pressure in Spontaneous Ignition*. In: AIAA Journal, 1969
- [32] SPENGLER, G.; BAUER, J.: *Über hypergole Raketentreibstoffe*. In: Brennstoff-Chemie, 1966.
- [33] MELOF, B. M.; GRUBELICH, M. C.: *Investigation of Hypergolic Fuels with Hydrogen Peroxide*. In: 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2001
- [34] BALKENHOHL, J.: *Design, Construction and Commissioning of a Reaction Chamber for Hypergolic Fuels as well as first Optical Measurements of the Flame Emission*. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Raumfahrtantriebe, Masterarbeit, 2019
- [35] MULLINS, B. P.: *Spontaneous Ignition of Liquid Fuels*. In: Butterworths Scientific Publications, 1955
- [36] LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2009
- [37] MCBRIDE, B.; GORDON, S.: *Chemical Equilibrium and Applications*. NASA, 2004